

SÉRIE A, N° 405

N° D'ORDRE :

429

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M<sup>me</sup> J. GEORGES GAVORET

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION SUR LA CELLULOSE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le      **Janvier 1940** devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*

M. GUICHARD.....

WYART.....

} *Examineurs.*

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1939



SÉRIE A, N° 405

N° D'ORDRE :

429

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M<sup>me</sup> J. GEORGES GAVORET

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION SUR LA CELLULOSE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Janvier 1940** devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*

M. GUICHARD..... } *Examineurs*  
WYART..... }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1939

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.  
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

|                         |                 |              |               |
|-------------------------|-----------------|--------------|---------------|
| Professeurs honoraires. | H. LEBESGUE.    | LESPIEAU.    | ABRAHAM.      |
|                         | Émile PICARD.   | MARCHIS.     | Ch. FABRY     |
|                         | Leon BRILLQUIN. | VESSIOT.     | Léon BERTRAND |
|                         | PÉCHARD.        | PORTIER.     | WINTREBERT.   |
|                         | FREUNDLER.      | MOLLIARD.    | DUBOSQ.       |
|                         | AUGER.          | LAPIQUE.     | BOHN.         |
|                         | DANGEARD.       | G. BERTRAND. | RABAUD.       |

## PROFESSEURS

|                                   |                                                         |                                   |                                                  |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| M. CAULLERY.....                  | † Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | FOCH.....                         | † Mécanique expérimentale des fluides.           |
| Émile BOREL.....                  | † Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | PAUTHENIER.....                   | Physique (P. C. B.).                             |
| Jean PERRIN.....                  | † Chimie physique.                                      | De BROGLIE.....                   | † Théories physiques.                            |
| E. CARTAN.....                    | † Géométrie supérieure.                                 | CHRÉTIEN.....                     | Optique appliquée.                               |
| A. COTTON.....                    | † Recherches physiques.                                 | P. JOB.....                       | Chimie générale.                                 |
| J. DRACH.....                     | † Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | LABROUSTE.....                    | Physique du Globe.                               |
| Charles PÉREZ.....                | † Zoologie.                                             | PRENANT.....                      | † Anatomie et Histologie comparées.              |
| M. GUICHARD.....                  | † Analyse et mesures chimiques.                         | VILLEY.....                       | Mécanique physique et expérimentale.             |
| Paul MONTEL.....                  | † Théorie des fonctions et Théorie des transformations. | COMBES.....                       | † Physiologie végétale.                          |
| L. BLARINGHEM.....                | † Botanique.                                            | GARNIER.....                      | † Mathématiques générales.                       |
| G. JULIA.....                     | † Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | PÉRES.....                        | Mécan. théor. des fluides.                       |
| C. MAUGUIN.....                   | † Minéralogie.                                          | HACKSPILL.....                    | † Chimie minérale.                               |
| A. MICHEL-LÉVY.....               | † Pétrographie.                                         | LAUGIER.....                      | † Physiologie générale.                          |
| A. DENJOY.....                    | † Application de l'analyse à la Géométrie.              | TOUSSAINT.....                    | Technique Aéronautique.                          |
| L. LUTAUD.....                    | † Géographie physique et géologie dynamique.            | M. CURIE.....                     | Physique (P. C. B.).                             |
| Eugène BLOCH.....                 | † Physique.                                             | G. RIBAUD.....                    | † Hautes températures.                           |
| G. BRUHAT.....                    | † Physique théorique et physique céleste.               | CHAZY.....                        | † Mécanique rationnelle.                         |
| E. DARMOIS.....                   | † Enseignement de Physique.                             | GAULT.....                        | Chimie (P. C. B.).                               |
| A. DEBIERNE.....                  | † Physique Générale et Radioactivité.                   | CROZE.....                        | Recherches physiques.                            |
| A. DUFOUR.....                    | † Physique. (P. C. B.).                                 | DUPONT.....                       | † Théories chimiques.                            |
| L. DUNOYER.....                   | Optique appliquée.                                      | LANQUINE.....                     | † Géologie structurale et géologie appliquée.    |
| A. GUILLIERMOND.....              | † Botanique.                                            | VALIRON.....                      | Mathématiques générales.                         |
| M. JAVILLIER.....                 | † Chimie biologique.                                    | BARRABÉ.....                      | Géologie structurale et géologie appliquée.      |
| ROBERT-LÉVY.....                  | † Physiologie comparée.                                 | MILLOT.....                       | Biologie animale (P. C. B.).                     |
| Henri VILLAT.....                 | † Mécanique des fluides et applications.                | F. PERRIN.....                    | Théories physiques.                              |
| Ch. JACOB.....                    | † Géologie.                                             | VAVON.....                        | Chimie organique.                                |
| P. PASCAL.....                    | † Chimie générale.                                      | G. DARMOIS.....                   | Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique |
| M. FRÉCHET.....                   | † Calcul différentiel et Calcul intégral.               | CHATTON.....                      | † Biologie maritime.                             |
| E. ESCLANGON.....                 | † Astronomie.                                           | AUBEL.....                        | Chimie biologique.                               |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS..... | † Chimie organique.                                     | Jacques BOURCART.....             | Géographie physique et géologie dynamique.       |
| H. BEGHIN.....                    | † Mécanique physique et expérimentale.                  | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE..... | Physique générale et Radioactivité.              |
|                                   |                                                         | PLANTEFOL.....                    | Biologie végétale (P. C. B.).                    |
|                                   |                                                         | CABANNES.....                     | Enseignement de Physique.                        |
|                                   |                                                         | GRASSÉ.....                       | Biologie animale (P. C. B.).                     |
|                                   |                                                         | PRÉVOST.....                      | Chimie (P. C. B.).                               |
|                                   |                                                         | BOULIGAND.....                    | Mathématiques.                                   |
|                                   |                                                         | G. CHAUDRON.....                  | Chimie (P. C. B.).                               |

Secrétaire..... A. PACAUD.  
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur P. Pascal. Je désire ici le remercier pour l'accueil bienveillant et l'intérêt actif qu'il m'a toujours réservés, et pour les conseils et l'aide apportés à ces recherches.

Je tiens également à remercier tous mes collègues qui ont contribué à créer l'ambiance si favorable de ce Laboratoire.



# PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION SUR LA CELLULOSE

Par Mme J. Georges GAVORET

## PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ DES CONNAISSANCES ACQUISES  
SUR LA STRUCTURE, L'ADSORPTION  
ET LE GONFLEMENT DE LA FIBRE CELLULOSIQUE

### CHAPITRE PREMIER

#### La cellulose.

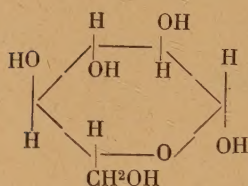
##### 1. — INTRODUCTION

La cellulose, composante importante de la structure fibreuse de toutes les plantes, est un des produits naturels les plus condensés. Polysaccharide, ses noyaux constitutifs sont des anhydrides de glucose, appelés résidus ou restes, car ils subsistent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules de glucose. On n'a pu jusqu'ici réaliser la synthèse des polysaccharides, corps naturels, mais on peut en isoler les noyaux constituants.

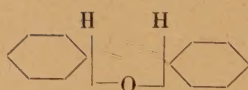
D'autre part, on sait que la cellulose répond à la formule

$(C^6H^{10}O^5)_n$ , où  $n$  est un exposant encore indéterminé. On ne connaît pas actuellement de terme de transition entre le polymère cellulose et les polysaccharides simples ; la zone de passage ou les premiers termes auxquels on pourrait conserver le nom de cellulose, restent à trouver. Selon Duclaux (1) ce problème caractérise la grande inconnue de la chimie colloïdale, car ces termes représenteraient le mode de raccordement des cristalloïdes aux colloïdes. En même temps ils nous éclaireraient sur la manière dont les propriétés du glucose évoluent pour donner celles de la cellulose, à mesure que la condensation augmente.

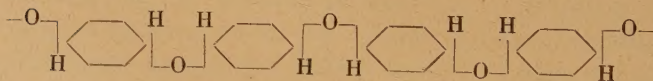
Le poids moléculaire de  $C^6H^{10}O^5$ , soit 162, n'est donc qu'un sous-multiple du poids d'un assemblage plus complexe, sur la structure encore controversée duquel nous reviendrons dans quelques lignes. Les 21 atomes de C, d'H et d'O de la cellulose sont arrangés comme dans l'anhydride de  $\beta$ -glucose (2) :



glucose



cellobiose



chaîne cellulosique.

Des noyaux, ou résidus, ou restes de cellobiose, formés de la liaison entre deux molécules d'anhydride de glucose (quand on enlève — H d'une part et — OH de l'autre au glucose  $\beta$ ) constituent la chaîne cellulosique.

Ces noyaux oxycarbonés, joints en 1,4 par ponts d'oxygène, se développent en longues chaînes linéaires de valence primaire; le nombre de restes glucosiques ainsi associés en complexe, peut être considérable et il est difficile à déterminer. Meyer et Mark (3) l'estiment à 60 à 100 (poids moléculaire = 10 000 à 16 000), Haworth et Machemer (4) à 100 à 200 (poids moléculaire = 30 000 en moyenne), Stamm (5) à 200 à 260 et Staudinger (6) enfin croit à un poids moléculaire moyen beaucoup plus grand, croissant de 2 000 à 100 000 avec le degré de polymérisation et la longueur de la chaîne. Nous reviendrons plus loin en quelque détail, sur la théorie intéressante de cet auteur.

Disons seulement que chaque groupe anhydroglucose possède au maximum trois oxhydriles éthérifiables par anneau en C<sup>6</sup>, un primaire et deux secondaires, et l'un de ces groupes porte en bout de chaîne une fonction aldéhydique réductrice. C'est du reste grâce à l'oxydation ou à la méthylation de ces fonctions qu'on a pu déterminer approximativement, par voie chimique, le nombre des éléments fondamentaux de la chaîne.

Les réactions chimiques de la cellulose seront celles du chaînon fondamental, mais elles seront influencées par la structure cellulosique, c'est-à-dire par le groupement des chaînons.

La cellulose, impurifiable par distillation ou cristallisation, n'est identifiable que par la détermination de la composition centésimale, l'étude des dérivés, celle des produits d'hydrolyse et de dégradation, la biréfringence optique, les diagrammes de diffraction aux rayons X. Son insolubilité et son poids moléculaire élevé (1) la différencient des anhy-

---

(1) L'enchaînement filiforme des mailles de glucose, dont le nombre varie, distingue la cellulose au point de vue du poids moléculaire, qui ne pourra s'exprimer que par une valeur moyenne.

drides de sucre qui ont même composition centésimale. L'insolubilité dans les solvants usuels, jointe à une grande stabilité aux acides et aux bases, constitue des propriétés chimiques négatives en quelque sorte, mais fort importantes pour la matière première de produits industriels. Mais elles ont rendu fort difficile la recherche de sa constitution, d'un intérêt primordial pour la science et l'industrie.

La cellulose présente un aspect amorphe au microscope, colloïdal au point de vue physicochimique (hydrophylic, semiperméabilité, adsorption, gonflement, solutions colloïdales), et une structure anisotrope; elle est biréfringente et diffracte les rayons X à la manière des corps cristallisés. C'est ce qu'on appelle sa nature submicrocristalline. On nomme « cristallite » pour distinguer des cristaux ordinaires, une ultime période d'identité, qui semble toujours la même, quelle que soit l'origine des espèces de celluloses. Ce cristallite représente une région de distribution régulière et l'étude cristalline ne met en évidence que l'unité de structure, le groupe glucosique qui se reproduit périodiquement à un grand nombre d'exemplaires (4 unités composant une maille de symétrie monoclinique). Les diagrammes de fibres de ramie, par exemple, sont formés de taches de diffraction distribuées comme si elles étaient fournies par un cristal qu'on ferait tourner autour d'un de ses axes; on admet alors que la fibre est formée de cristallites, ayant un axe plus ou moins parallèle à la direction de la fibre, mais orientés de façons différentes autour de cet axe, selon l'origine de la cellulose : l'angle de fluctuation des cristallites autour de l'axe commun d'orientation étant par exemple de quelques degrés pour le lin, de 8° pour la ramie, de 21° pour le coton; ou, si l'on admet l'enroulement en spirale, c'est le pas de l'hélice qui varie (7).

L'étude des diagrammes montre encore que les cristallites sont au moins 10 fois plus longs que larges. Mais il est à souligner qu'elle ne nous renseigne absolument pas sur les

véritables molécules présentes ni sur la nature même du cristallite, qui ne représente que la symétrie et la répétition du motif de structure, formé lui-même par l'assemblage de certains atomes; un cristallite pourrait être formé de la réunion de longues chaînes (et la fibre constituée par l'assemblage plus ou moins régulier de ces cristallites); ou encore la fibre pourrait être constituée par un faisceau de longues chaînes; régulièrement assemblées dans un certain volume constituant le cristallite, avec alternance de régions cristallines et de lacunes (zones cristallines et amorphes). Les diagrammes ne révèlent que des différences de texture tenant au mode d'arrangement des cristallites.

Les chaînes sont du fait de la croissance de la plante, de longueurs différentes. Par conséquent, la chaîne moléculaire, d'une longueur indéterminée et variable de 100 à 3000 résidus glucose, n'est pas une vraie molécule, puisque de taille inégale et différente.

L'enchaînement des anneaux se fait par liaisons C — C et C — O, du type ordinaire, liaisons par valences principales ou primaires. Les forces de cohésion latérale faisant adhérer les unes aux autres les chaînes de valences primaires, sont des liaisons de nature différente et moins puissantes que ces valences normales des corps organiques ordinaires. La différence profonde entre les liaisons des atomes dans la chaîne et les liaisons latérales entre les chaînes, se manifeste par exemple par les variations de dimensions du réseau cellulosique avec la température (coefficient de dilatation 10 fois plus petit selon l'axe de la fibre, que dans la direction perpendiculaire (8)) ou lors du gonflement en eau, qui, selon Mark-Meyer, ne se produirait que dans le sens perpendiculaire à l'axe de la fibre.

Ces forces de cohésion latérales, intermoléculaires et moins puissantes que les valences le long de la chaîne, pourraient encore rendre compte de la stabilité du complexe cellulosique, insoluble et infusible, et de ses propriétés mécani-

ques : résistance particulière à la traction de la fibre (valences normales) mais défibrillation facile (forces de cohésion latérales). Cette nature spéciale de liaisons peut relever du type de forces de Van der Waals (comme pour des acides gras) ou du pouvoir d'association intermoléculaire dont sont généralement doués les composés à fonctions oxhydriques.

L'unité structurale qui ne peut soulever aucune objection, puisque visible au microscope, est la fibrille qui compose les fibres. Les fibres naturelles sont formées d'un paquet ordonné de fibrilles, à peu près parallèles entre elles et orientées par rapport à l'axe de la fibre d'une manière spécifique pour cette fibre (texture propre de la plante). Mais entre le diamètre des chaînes moléculaires et celui de la fibrille, il y a une disproportion énorme.

Enfin le comportement chimique des motifs de structure et du polymère résultant de l'union d'un nombre élevé de ces motifs, est celui d'un triol. Voilà tout ce qui est universellement admis de la structure de la cellulose. Au delà, les représentations plus précises sont encore discutées.

On sait donc seulement avec certitude à l'heure actuelle que les chaînes sont groupées dans l'espace, avec des axes parallèles et des anneaux reliés entre eux. Les rayons X montrent un ordre cristallin interrompu à intervalles déterminés, d'où un certain degré de périodicité.

Nous allons, pour compléter cette présentation de l'état actuel des connaissances sur la structure cellulosique, résumer les principales opinions, plus ou moins en opposition, sur la structure même de la fibrille.

## 2. — THÉORIES ACTUELLES SUR LA STRUCTURE INTIME DE LA CELLULOSE

Nous distinguerons les principales tendances suivantes :

I. — Hypothèse de l'association des petits éléments de structure.

II. — Hypothèse  
de la structure  
en longues  
chaînes

1° Théorie continue ou macromoléculaire ;

2° Théorie discontinue ou micellaire, l'unité structurale est la micelle ou cristallite ;

3° Structure partiellement cristalline des chaînes ; l'unité structurale est le groupe d'atomes fondamentaux et les chaînes moléculaires de ceux-ci ;

4° Poudre microcristalline granulaire et cellulose amorphe.

I. — HYPOTHÈSE DE L'ASSOCIATION DES PETITS ÉLÉMENTS DE STRUCTURE. — Selon l'école de Hess (9) les petits éléments sont des molécules simples de groupes glucose, unies en un constituant défini, le « celluxose » ; les celluxoses s'assemblent par « affinités résiduelles » ou valences secondaires, en cellulose. La cellulose est physiquement et chimiquement hétérogène selon une périodicité de croissance naturelle et micellaire ; la molécule aurait une structure périodique. Les micelles à noyaux cellulosiques présentent des domaines plus ou moins accessibles dans une même fibre.

En résumé : grands agrégats de petites molécules  $C^6H^{10}O^5$ , pourvues d'un pouvoir d'association intermoléculaire, d'où *poids moléculaire relativement petit de la cellulose*. Hess rejette toute hypothèse de cellulose amorphe.

Pour Heuser (10) la cellulose est un polymère ou complexe d'unités  $C^6H^{10}O^5$ , réunies par valences physiques. Ce complexe est résoluble en petites particules ou micelles ou cristallites, invisibles même à l'ultra-microscope, et anisotropes (d'après les résultats au microscope polarisant). Un certain nombre de micelles peuvent se grouper en plus grands cristaux, que Hess et Schultze (11) ont obtenu par acétylation (cristaux de 0,1 à 0,2 mm. au microscope).

Ces cristallites ou micelles, différemment arrangés selon l'espèce de la fibre (parallèlement à l'axe pour la ramie, en vis pour le coton) ont aussi une taille et une forme particulières à la fibre. Ces arrangements sont en relation avec les propriétés physiques (résistance, élasticité) ou la viscosité des solutions ; et ils peuvent encore être modifiés par les traitements plus ou moins énergiques d'isolement de la cellulose à partir de la substance naturelle. En outre la cellulose peut être dépolymérisée par dégradation, c'est-à-dire qu'un complexe d'unités  $C^6H^{10}O^5$  est détruit pour donner un complexe plus petit. Ces petits complexes et même le plus petit,  $C^6H^{10}O^5$ , ont la constitution chimique de la cellulose fibreuse mais un état physique différent. L'état de dépolymérisation de la cellulose est identifiable par la solubilité des produits dégradés dans la soude diluée et la viscosité des solutions cuproammoniacales. On trouve cette cellulose dégradée dans l'hydrocellulose (action des acides minéraux), l'oxycellulose (action des agents d'oxydation) une partie de l'hémicellulose (soluble dans la solution diluée de soude caustique) et au cours de tous les procédés techniques de fabrication des produits cellulosiques industriels (textiles, papiers, soies artificielles, laques, films, matières plastiques) qui s'accompagnent nécessairement d'un certain taux de dégradation. La constitution chimique inchangée de la cellulose dégradée est mise en évidence par certaines réactions chimiques et l'hydrolyse.

II. — HYPOTHÈSE DE LA STRUCTURE EN LONGUES CHAINES. — La cellulose est un polymère de poids moléculaire élevé, résultant de l'enchaînement de groupes glucosiques.

<sup>10</sup> *Théorie macromoléculaire de Staudinger* (12) :

De longues files de groupes glucosiques constituent les macromolécules cellulosiques ; ces chaînes, plus ou moins parallèles, sont de longueurs inégales et les macromolécules aussi, par conséquent. La fibre est ainsi constituée par un

mélange de polymères homologues, de propriétés identiques et inséparables entre eux. La cellulose est alors un colloïde moléculaire, dont le comportement dépend de la longueur et de la forme de ses macromolécules stables, qui peuvent s'assembler en complexes plus importants : les cristallites ou composantes cristallines de la cellulose solide sont en effet constituées d'un réseau de macromolécules.

A propos de la macromolécule de Staudinger, nous entreprenons ici dans quelque détail à cause de l'originalité de ses vues.

Pour Staudinger, les phénomènes colloïdaux apparaissent dès que la masse des particules d'un système dépasse 10 000 (H étant la base égale à 1) et ceci quelle que soit la forme ou la structure des particules. Puis cet auteur divise tous les colloïdes d'après leur viscosité, basée elle-même sur la longueur seule des molécules. En outre il classe les colloïdes en inorganiques et organiques.

La forme des particules jouerait alors un rôle essentiel pour les propriétés colloïdales : elle peut être sphéroïde (suspensions et émulsions) ou linéaire, et parmi ceux-ci, Staudinger crée encore trois groupes suivant la longueur des molécules :

$\alpha$ ) *Semi ou héli-colloïdes*. — Molécules de longueur = 5 à 25, de viscosité faible ou donnant sans gonflement des solutions peu visqueuses.

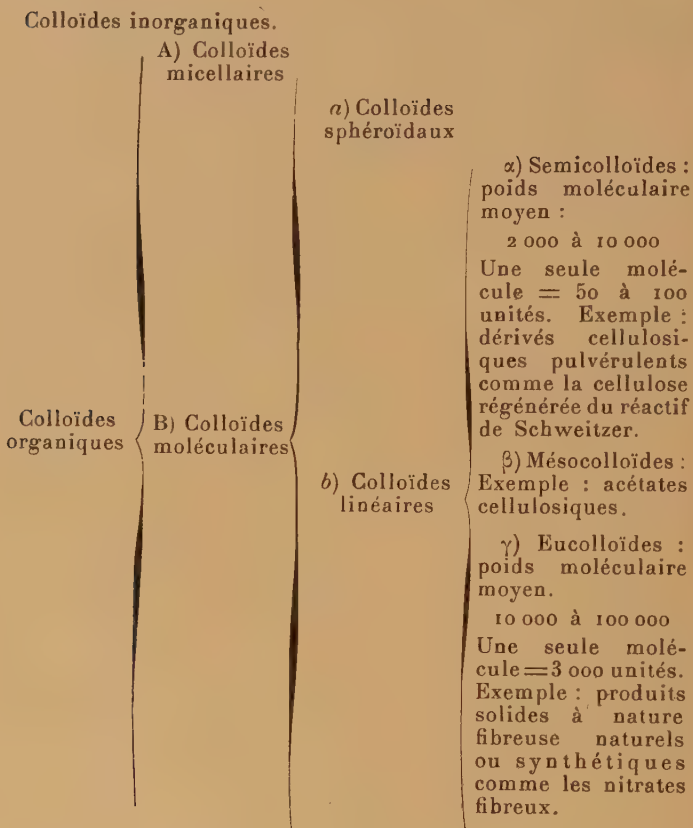
$\beta$ ) *Méso-colloïdes*. — Molécules de longueur = 25 à 250.

$\gamma$ ) *Eu-colloïdes*. — Molécules de longueur supérieure à 250, de viscosité élevée ou donnant avec gonflement des solutions très visqueuses, les sols-gels.

Enfin l'auteur oppose : les colloïdes micellaires, à particules constituées de plusieurs molécules, aux colloïdes moléculaires, dont les particules s'identifient avec une seule macromolécule.

Le tableau suivant illustre le système de Staudinger ; nous n'avons donné d'exemples détaillés que pour les

colloïdes organiques, linéaires et moléculaires, qui intéressent la cellulose :



La forme et la dimension des macromolécules conditionnent ses propriétés physiques ; pour les colloïdes linéaires, la chaîne forme une seule macromolécule et les propriétés du polymère dépendent de la longueur de la chaîne. Le poids moléculaire croît avec le degré de polymérisation ainsi qu'avec cette longueur et dans aucun cas les chaînes d'aucun produit cellulósique n'ont la même longueur ; le

poids moléculaire et le nombre d'unités n'ont jamais qu'une valeur moyenne.

Toutes les celluloses ne sont donc point identiques, mais constitueraient plutôt une série de polymères analogues, dont les membres diffèrent par leurs propriétés physiques suivant la longueur de la macromolécule filiforme. Les différents degrés de polymérisation des celluloses des plantes et des rayonnées expliquent les propriétés physiques différentes de ces deux types de cellulose.

A cause de leur taille, les macromolécules cellulosiques sont dégradables par les acides ou l'oxydation. Staudinger attribue encore à cette longueur la nature colloïdale des solutions diluées des dérivés cellulosiques, les particules colloïdales étant identifiées par lui avec les macromolécules mêmes. Il y aurait du reste un degré différent de solubilité des macromolécules dans les différents solvants.

De l'école de Staudinger citons Haworth et Machemer (13) pour lesquels aussi la cellulose est composée d'un groupe de macromolécules de longueurs de chaînes analogues, ces molécules filiformes ayant des extrémités, et une structure en anneaux.

2° *Théorie discontinue ou micellaire.* — La théorie de Mark et Meyer (14) s'oppose à celle de Staudinger comme particulièrement représentative de la théorie micellaire : selon cette théorie les molécules volumineuses sont constituées d'atomes en très grand nombre, soudés entre eux par valences normales s'unissant en granules ou micelles, qui sont les particules élémentaires, ou unités structurales, responsables aussi des propriétés colloïdales des solutions de dérivés cellulosiques. Des matières non cellulosiques peuvent participer dans la nature à la formation de ces micelles, pour donner des micelles mixtes, comparables aux cristaux mixtes.

D'après les dimensions des taches de diffraction aux rayons X, ils considèrent les micelles cellulosiques comme

des bâtonnets, dont chacun est formé d'un faisceau d'une cinquantaine de chaînes filiformes, se composant elles-mêmes d'une quarantaine de mailles glucosiques. Les chaînes sont régulièrement et parallèlement disposées en réseaux, qui constituent les cristallites ultra-microscopiques. Mais cette agrégation régulière d'unités micellaires n'est que partielle et peut s'interrompre par endroits, ce qui se traduit par une phase amorphe de la cellulose, indiscernable de la phase cristalline par les méthodes chimiques seules. Les portions amorphes des chaînes servent de « joints » entre les portions cristallines dans une même chaîne ou deux chaînes voisines. La fibre est alors constituée de faisceaux de micelles, disposés soit au hasard, soit d'une manière parfaitement ordonnée. La cellulose n'est pas un individu chimique bien caractérisé mais cellulose serait le nom collectif d'une série de composés très voisins, d'une solution solide de nombreux polymères.

Les traitements peuvent affecter cet équilibre compliqué d'isomères, d'où nécessité de l'observation empirique dans le choix d'une cellulose pour tel ou tel traitement industriel. Une orientation définie des unités à l'intérieur de l'agrégat pourrait conférer des propriétés physiques définies au produit final, c'est-à-dire, que par un traitement mécanique ou chimique, on produirait à volonté une orientation définie des micelles et par là même des propriétés physiques constantes pour les produits finaux.

3° *Structure partiellement cristalline des chaînes.*  
*L'unité structurale est le groupe d'atomes fondamentaux et les chaînes moléculaires de ceux-ci.* — Selon une autre théorie générale, il y a une orientation moléculaire par régions, sans autres unités distinctes que les groupes atomiques fondamentaux, c'est-à-dire les unités hexoses et les chaînes de ceux-ci. La fibre est alors composée de régions plus ou moins denses d'unités moléculaires orientées en réseaux : les régions plus denses au point de vue régularité

d'orientation sont mélangées et contiguës aux régions d'un degré moindre d'arrangement ordonné.

Citons ici Neale (15), Astbury (16), pour qui les chaînes sont placées en bottes à peu près parallèles à la fibre, Mathieu (17), pour qui on a affaire dans la cellulose à un mélange de chaînes de différentes longueurs, ces chaînes étant du fait de leur croissance dans les plantes, juxtaposées de manière que les groupes glucosés s'arrangent avec régularité. Il identifie les molécules formées de très longues chaînes avec les domaines de régularité appelés cristallites. Par dissociation de fibres, on libérerait les cristallites ou molécules, mais il faut un pouvoir de dissolution plus grand pour les dissoudre et isoler les chaînes moléculaires les unes des autres. La forme allongée des cristallites serait due à la longueur des chaînes et il y a une relation entre leur forme et leur tendance à s'associer côte à côte.

Pour Champetier et Viallard (18) les fibres cellulosiques sont constituées de régions amorphes et cristallines se différenciant par l'ordonnance plus ou moins régulière des chaînes. Une même chaîne traverse vraisemblablement les fibrilles dans toute leur longueur et peut ressortir à plusieurs régions amorphes et cristallines successivement, car les chaînes sont beaucoup plus longues que les régions cristallines. La masse cellulosique se présente ainsi comme un milieu continu, mais plus ou moins régulier, comportant fissures et lacunes (points d'entrée des réactifs), et les deux zones sont inséparables. Ce sont les chaînes cellulosiques qui forment, dans les régions cristallines, les mailles d'un large réseau. La cohésion et l'insolubilité de la cellulose, sont dues à cette forme en chaînes, la solubilité décroissant quant le nombre de groupements augmente. Enfin la fibre a une structure propre ou une texture dépendant de la plante.

*En résumé*, Champetier distingue l'ordre de complication croissante suivant : 100 ou 200 éléments ou chaînons

anhydro-glucose  $C^6H^{10}O^5$  sont réunis en une longue chaîne  $(C^6H^{10}O^5)^n$ , une cinquantaine de chaînes sont unies en une molécule ou cristallite, et cet assemblage constitue la matière cellulosique. Dans une ou plusieurs régions moléculaires, les chaînes sont régulièrement et parallèlement disposées, de façon à dessiner l'analogie d'un réseau cristallin de symétrie monoclinique. L'union latérale des chaînes se fait par un type de liaison différent de celui unissant les groupes glucose dans la direction de l'axe d'une fibre. Enfin les chaînes sont de longueur différente dans les dérivés cellulosiques, et la disposition des groupes de chaînes se fait en hélice, de pas variable avec la nature de la cellulose végétale; mais dans tous les cas, la disposition générale reste la même.

4° *Poudre microcristalline granulaire et cellulose amorphe. Deux phases distinctes.* — Selon une théorie récente de Farr, Eckerson et Sisson (19), les fibrilles se résoudraient dans la fibre jeune, en particules ou granules, cellulosiques, microscopiques, à peu près ellipsoïdales, de taille uniforme (1,5/1,1). Quand la fibre mûrit, ces granules, formés de restes glucose, se disposent en longues chaînes, qui sont recouvertes et réunies par une couche mince de matière non cellulosique, servant de « ciment » intercristallin pour les joindre. Donc structure double en deux phases distinctes et séparables. En effet ce ciment est la phase aisément modifiable ou destructible, réactrice et instable des fibres naturelles. Composé de matières pectiques, et variable d'une plante ou d'une fibre à une autre, on peut le dissoudre indépendamment des particules (le réactif de Scheitzer ne détruirait que cette phase). Cette dissolution permet alors de séparer et d'examiner les particules de la fibre mûre.

Le ciment pectique a des propriétés nettement distinctes de celles des particules auxquelles il sert de support (il est par exemple fortement hydrophile, et l'eau le gonflerait seul).

Sa quantité est petite (1 o/o du volume total), mais son importance grande par rapport à la cellulose. Enrobant les particules, il est présent en quantités variables, ce qui expliquerait les petites variations trouvées dans les analyses quantitatives de la cellulose. C'est ainsi qu'il représenterait une grande partie de l'indosé laissé généralement indéterminé dans l'hydrolyse quantitative en glucose. La viscosité des solutions cellulosiques dépendrait de sa quantité présente. Il correspond au « Kittsubstanz » ou à la cellulose amorphe ou aux régions périodiques non cristallines des autres écales.

Les particules cellulosiques contiennent les chaînes continues de valence primaire et qui ne peuvent s'étendre sur une longueur plus grande que celle de la particule. Les particules ne peuvent non plus former une structure ininterrompue dans toute la longueur de la fibre. Elles constituent la phase cristalline qui demeure intacte après traitement chimique. Une fois le ciment dissous, les particules sont dispersées à l'état colloïdal dans la solution obtenue.

Les deux phases peuvent être indépendamment liées à des propriétés différentes, la phase intercristalline à la viscosité et les cristallites à la rotation optique, par exemple.

A cette représentation, on a objecté (20) que si les particules ont la même forme dans la fibre qu'à l'état libre, même serrées au maximum, elles nécessiteraient un volume de ciment pectique bien supérieur à celui trouvé.

---

## CHAPITRE II

### Gonflement de la fibre cellulosique.

Si nous voulons considérer le mécanisme d'une réaction cellulosique, telle que l'adsorption par cette matière à l'état fibreux ou solide, il nous faut encore faire suivre l'examen de son état « gonflé » à celui de sa structure « normale ». Gonflement et adsorption sont deux phénomènes probablement simultanés et la diffusion de tout réactif dépend de la structure de la fibre et de son gonflement. C'est aussi un fait d'expérience que plus la fibre est gonflée, plus vite elle réagit, le traitement préalable de la matière cellulosique pouvant du reste compliquer cet effet : la cellulose mercerisée adsorbe plus que la cellulose naturelle ; par contre l'oxydation préalable réduit considérablement son pouvoir adsorbant.

#### I. — GONFLEMENT ET ADSORPTION

Aussi bien pour compléter le concept de la fibre cellulosique que pour pouvoir procéder à une vue d'ensemble du phénomène de l'adsorption sur la cellulose, il nous faut ici introduire les particularités observées sur la fibre gonflée et en distinguer aussi éventuellement le gonflement, du phénomène d'adsorption.

Il existe un rapport généralement reconnu (21, 22) entre le degré de gonflement et la capacité d'adsorption. L'état gonflé de la cellulose, dans l'eau ou dans les solutions salines diluées, augmente ses propriétés colloïdales, d'où une capacité de réaction plus aisée (affinité plus grande pour les

colorants en particulier, et ceci à l'appui de la théorie colloïdale de la teinture).

Certains auteurs (23) font même dépendre essentiellement l'adsorption de sels, du degré de gonflement; c'est ainsi qu'il n'y aurait pas d'adsorption possible sur du coton superficiellement modifié par séchage. Le gonflement serait un changement dans l'état colloïdal, qui augmenterait en même temps la surface, donc le pouvoir adsorbant ou encore l'hygroscopicité. Le degré de gonflement pourrait être lui-même régulier ou non, déterminant ainsi l'uniformité ou la non-uniformité de la réaction.

A notre avis, parler simultanément d'adsorption et de gonflement (en même temps que de mercerisation ou même de régénération) crée une certaine confusion, et nous proposons de distinguer l'ordre suivant d'effets de plus en plus profonds sur l'unité structurale de la cellulose :

1° adsorption; 2° gonflement; 3° gélatinisation; 4° dissolution en solutions colloïdales typiques.

Les deux premiers états sont caractérisés par un diagramme<sup>2</sup> inaltéré aux rayons X, lui-même identique à celui de la cellulose native. Cependant l'aspect de la matière a déjà changé, pour la fibre gonflée tout au moins. Il faut alors penser à une modification de l'édifice moléculaire et non cristallin.

Mais quand on en arrive au troisième état, celui de gel, toute la structure cristalline s'effondre, on a passé d'un état cristallin à l'état amorphe. Mathieu (24) qui a fait une étude spéciale de la gélatinisation de la nitrocellulose dans l'acétone, parle d'entassements des anneaux glucose, qui subsistent seuls de la disposition préalable des chaînes côte à côte. Au même titre que l'acétone pour la nitrocellulose, il considère l'eau comme un gélatinisant (très léger) pour la cellulose « puisque la pâte à papier est faite d'eau et de pulpe cellulosique ». En général, et d'après Mathieu, un corps gélatinise un produit fibreux comme la cellulose,

lorsqu'un mélange, en proportions convenables, de ce corps avec les fibres, leur confère des propriétés mécaniques nouvelles de plasticité. On peut même atteindre le gel parfaitement plastique, d'où le grand intérêt de ce phénomène pour l'industrie des matières plastiques.

Il est alors évident que la cellulose régénérée de ses solutions, qui représentera pour nous l'état n° 4, n'est plus de la cellulose ordinaire au point de vue de la structure interne cristalline.

## II. — INSOLUBILITÉ DE LA CELLULOSE

Ouvrons ici une parenthèse pour examiner l'anomalie que représente l'insolubilité de la cellulose dans l'eau.

Rappelons que celle-ci est fortement hygroscopique (humidité à température ambiante de l'ordre de 8 o/o), que le phénomène est réversible avec légère hystérésis, que le gonflement lui confère déjà des propriétés mécaniques nouvelles se traduisant par une augmentation de plasticité et une diminution de ténacité en même temps qu'une augmentation de volume, et qu'alors que desséchée elle est mauvaise conductrice de l'électricité (emploi comme isolant), l'humidité la rend très conductrice.

L'insolubilité dans l'eau semble une anomalie car son grand nombre d'oxyhydriles devrait au contraire la faire tendre à fixer un grand nombre de molécules d'eau, d'après le principe général de la dispersion de tous les corps dans les solvants de même composition qu'eux, ou encore de la miscibilité à eux-mêmes à leur point de fusion.

On attribue généralement cette insolubilité à l'état de polymérisation très avancé de la cellulose. C'est encore un principe général que la polymérisation diminue la solubilité (dans une série homologue, les termes supérieurs sont beaucoup moins solubles que les termes inférieurs). Pour la cellulose, le mécanisme est généralement expliqué (25) (26)

par la très forte attraction mutuelle des nombreux groupes OH, chacun agissant sur le groupe identique de la chaîne voisine. L'action de l'eau serait impuissante à rompre cette attraction, mais par substitution à ces OH, de groupes moins fortement polaires, elle serait diminuée (d'où la dispersion des produits estérifiés dans les solvants organiques).

La principale objection à faire à cette attribution de l'insolubilité dans l'eau de la cellulose, à son état de polymérisation, est que les celluloses régénérées de toute nature sont encore insolubles, tandis que les esters dont elles proviennent sont solubles ; et pourtant elles ne se sont pas repolymérisées.

Une autre explication de l'insolubilité de la cellulose dans l'eau consiste à l'attribuer à l'état d'association de l'eau. Mais l'association d'un solvant ne supprime pas son pouvoir solvant même vis-à-vis de corps très polymérisés. Donc la polymérisation de la cellulose à elle seule ou l'association de l'eau à elle seule, ne suffisent pas à expliquer l'insolubilité de l'une dans l'autre, ni même la combinaison de ces deux causes. Duclaux (27) émet alors l'hypothèse, qui lève toutes ces objections, que l'eau se comporte suivant les circonstances comme un solvant ou comme un coagulant des composés cellulosiques, l'eau diluée étant solvant et l'eau concentrée étant coagulant.

### III. — LOCALISATION DE L'ACTION DE L'EAU

Quoi qu'il en soit, voyons maintenant où se place l'action de l'eau sur ou dans la fibre au cours du gonflement. Les avis sont assez partagés et il est évident que les différents auteurs dont nous avons examiné les conceptions particulières sur la structure de la fibre, ont, sur le gonflement, une vue cohérente avec leur théorie. Nous sommes ainsi amenés à opposer deux tendances principales :

a) Selon l'une, l'action de l'eau n'atteint que la surface

des micelles et cristallites, et y constitue des couches plus ou moins profondes.

b) Selon l'autre, l'eau au cours du gonflement pénètre toute la masse cellulosique, réseau cristallin compris.

a) Nous citerons d'abord Hess (28) (voir p. 7. sa théorie sur la structure de la fibre) comme très représentatif de la première tendance : les réactions cellulosiques se passent à la surface des micelles, puis progressent vers l'intérieur depuis les couches micellaires déjà attaquées jusqu'aux surfaces non encore attaquées. Mais même alors, il y a réaction de surface, la surface limite entre les couches ayant déjà réagi et celles non encore attaquées. Le gonflement se fait en plusieurs stades décelables aux rayons X : dans un premier stade il y a pénétration du liquide à travers les pellicules (particules morphologiques étrangères qui entourent la fibre), et fixation du solvant dans le réseau fibreux. C'est la région où n'apparaît aucune nouvelle interférence.

Au stade II il y a formation d'une combinaison chimique (dissolution) entre la solution qui a pénétré et la substance interne de la fibre ; c'est la région où apparaissent côte à côte les interférences du produit initial et du produit final. Puis au stade III, il y a écoulement du solvant, allant jusqu'à l'éclatement de la pellicule extérieure : c'est la région où n'apparaissent que les interférences du produit final.

En parlant d'interférences nouvelles du produit final, Hess considère l'ensemble du mécanisme qui mène de l'adsorption à la solution colloïdale, mais pour lui les stades successifs sont liés entre eux. En somme l'examen aux rayons X permet de suivre les réactions colloïdales, et le gonflement et la dissolution se font en trois phénomènes principaux et liés entre eux.

Pour Heuser (29), l'union de la fibre et de l'eau se fait par des forces physiques d'adsorption ou d'imbibition et de gonflement. L'adsorption précède le gonflement et le conditionne : chaque fibre individuelle « imbibe » l'eau d'une

façon interne entre ses micelles, ce qui provoque un gonflement, premier stade de la transformation du gel cellulosique en sol. La vitesse d'imbibition d'une fibre individuelle est directement proportionnelle à sa surface extérieure et intérieure et à l'augmentation de surface totale due au gonflement (les surfaces internes et externes peuvent augmenter, l'une par la pression ou le vide qui facilitent l'évacuation des gaz dans les pores capillaires de la fibre, l'autre par fibrillation ou désintégration de la surface de la fibre).

L'eau pénètre donc les interstices entre les micelles de la fibre, celles-ci se trouvant ainsi écartées et entourées d'eau. Cette hypothèse s'appuie sur les résultats des travaux aux rayons X de Katz (30).

Le degré de gonflement d'une fibre dépend de sa capacité d'adsorption d'eau (ou d'autres liquides) et s'accompagne d'une augmentation de volume et d'une diminution de cohésion. Gonflement signifie aussi réactivité, car les colloïdes qui ne gonflent pas réagissent lentement.

Pour Katz et Derksen (31) il y a adsorption à la surface des micelles d'une couche mince de molécules. Mais leur théorie du gonflement est aussi originale que les précédentes : les composés formés avec les sels, acides et bases dilués, sont en grande partie ionisés ; et il existe des points ionisés chargés électriquement, à distances régulières, sur la surface des micelles filiformes. Les molécules d'eau sont plus fortement liées sur ces points que sur les autres parties de la surface micellaire (points hydrophiles où l'eau s'accroche, et hydrophobes où se fait l'union des micelles).

En général pour les adeptes de la théorie micellaire, les cristallites, unités structurales de la cellulose solide, passent sans changement à l'état de micelles dans les solutions cellulosiques (et nous avons vu que le gonflement ne diffère pas essentiellement de la solubilisation qui en est plutôt un terme ultime). La nature colloïdale de ces solutions serait imputable à ces micelles. Le gonflement est alors dû à celui

des régions amorphes intercrystallines ou à des fissures minuscules et des capillaires plus grands, composant la structure intermicellaire hétérogène (32, 33, 34). Les molécules ne pénètrent donc pas dans le réseau élémentaire, mais seulement dans les espaces entre régions orientées, et ceci à l'appui des diagrammes inchangés aux rayons X pour la cellulose sèche ou gonflée.

Pour Sheppard (35) qui préconise aussi la théorie micellaire, l'action de l'eau, superficielle sur les cristallites, se fait d'abord par adsorption superficielle des oxhydriles libres, puis par condensation dans les capillaires internes.

Enfin Astbury (36) pour qui les très longues molécules forment des « bottes » dans les fibres, considère les phénomènes d'adsorption et de gonflement comme liés entre eux et prenant place sur la surface des bottes, non sur les chaînes individuelles (leur gonflement latéral vaut environ dix fois celui du longitudinal).

b) Nous avons déjà mentionné que les diagrammes aux rayons X sont les mêmes pour les fibres sèches ou gonflées (37). Ceci semble constituer un argument pour la thèse de non-pénétration de l'eau dans le réseau cellulosique. Mais Champetier (38) que nous citerons comme représentatif de la deuxième thèse, et qui a consacré une étude spéciale à l'hydratation de la cellulose, répond que si une modification de diagramme traduit toujours une modification du réseau, le contraire n'est pas vrai. Ainsi, un réactif dont les dimensions moléculaires sont suffisamment petites par rapport aux espaces lacunaires du réseau, peut fort bien s'introduire dans la maille sans la déformer. Dans le cas de l'action de l'eau sur la cellulose, le réseau cristallin reste inchangé; les réactions se font au sein même des cristallites, mais sans déranger leur structure. Le gonflement en eau insère des éléments étrangers dans l'édifice cristallin, dont il déforme bien le cadre structural, mais entre certaines limites et dans des directions définies. Ces réactions qui conservent

non seulement l'état solide et la texture des fibres, mais encore les assemblages des molécules à longues chaînes, représentent pour Mathieu (39) la caractéristique d'une réaction topochimique (différence avec Hess, voir plus haut).

*En résumé* et pour Champetier, les chaînes cellulosiques forment dans les régions cristallines un réseau suffisamment large et l'entassement des chaînes moléculaires est assez lâche, pour que l'eau puisse se glisser entre les chaînes, pénétrer dans le réseau et même s'y fixer, sans que la maille se trouve altérée. L'eau imbibe toute la masse cellulosique, régions cristallines comprises, comme le font aussi de nombreuses solutions salines qui s'introduisent dans le réseau cellulosique et quelquefois le déforment.

On peut suivre cette idée jusqu'à la gélatinisation de la cellulose : sa résistance dans les solvants est due à la cohésion latérale des chaînes moléculaires, provenant elle-même des oxhydriles. Les chaînes une fois écartées n'ont plus de lien, les contacts ne se font plus, d'où effondrement de la structure cristalline et apparition de propriétés plastiques nouvelles.

Cette théorie de l'infiltration de l'eau entre les cristallites, qu'elle écarte sans les modifier individuellement, rallie de nombreux auteurs (40, 41, 42). Pour Mauguin (42) les cristallites étant plus longs que larges, le gonflement doit être tout à fait anisotrope : 10/0 en longueur, 17 0/0 en largeur. Les rayons X permettent d'affirmer que l'entrée et la sortie de l'eau dans le cristallite se font sans changer l'arrangement cristallin des chaînes moléculaires, dont les distances latérales sont assez grandes pour que l'eau puisse trouver place dans le cristallite sans écarter les molécules. Cependant quand il s'agit de cellulose régénérée d'une combinaison soluble, les molécules ont été écartées et se sont parfois rapprochées à nouveau, mais alors selon un mode d'arrangement nouveau pour les cristallites. Pour cette forme nouvelle de la cellulose, les molécules sont encore inaltérées individuellement, mais leur disposition a changé, d'où un diagramme modifié aux rayons X.

## CHAPITRE III

### Adsorption sur cellulose.

#### I. — SIGNE DE LA CELLULOSE

Les quelques auteurs qui se sont prononcés pour le signe électrique de cette paroi, sont d'accord pour la considérer comme négative au contact de l'eau :

Pour Schwalbe (43), Badert (44), Belenky (45), la matière des filaments de coton est constituée de particules électriquement négatives. Pour Dumanski (46) aussi, mais la soie artificielle serait positivement électrisée. Par contre Morton et Robinson (47) attribuent à la charge négative de la viscosse l'origine du potentiel électrocinétique se trouvant dans les quelques groupements carboxyles de la cellulose.

Pour Kanamaru (48) la cellulose naturelle est chargée négativement (différence de potentiel entre la cellulose mouillée et l'eau qui la mouille) mais la surface des fibres ayant adsorbé de l'oxyde d'aluminium prend une charge positive, l'état électriquement neutre étant conféré par les solutions moyennement concentrées de sels d'aluminium.

Schorger (49), Masters (50), Bradfield (51), Berthier (52) considèrent la cellulose comme chargée négativement et donc plus perméable aux cations qu'aux anions. Boutaric (53) considère que le papier, négativement électrisé au contact de l'eau, n'adsorbe que les granules colloïdaux positifs par attraction hétéropolaire. Les parois des pores d'une première couche sont ainsi neutralisées et permettent le passage d'autres granules qui atteignent une couche infiniment voisine.

D'autre part on a pensé que les mordants, corps capables de fixer sur une fibre les colorants qu'elle ne fixerait pas seule (et sels basiques très dissociés de métaux lourds, Al, Fe, Cr, Zn), pouvaient par adsorption augmenter la charge que la cellulose aurait seule (Bancroft (54)) ou changer son signe électrique (Kanamaru (55)).

Enfin certains auteurs voient en la cellulose un acide monobasique très faible (56, 57, 58, 59, 60, 61). Procter, Wilson et Neale (62) calculent même sa constante de dissociation d'après le gonflement de la cellophane dans la soude diluée :

$$K_a = 1,84 \cdot 10^{-14}$$

les anions ( $A^-$ ) et les molécules non dissociées (HA) étant liées en un réseau mécaniquement rigide; chaque unité hexose contient un atome d'H acide et ( $A^-$ ) =  $C^6H^9O^5$ . Mais la concentration des ions cellulose est très faible.

## II. — THÉORIE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ADSORPTION

Ces idées ont d'ailleurs servi d'appui à la théorie électrochimique de l'adsorption ou de la teinture (adhésion d'ions sur une paroi de signe opposé) dans laquelle l'adsorption diminue si la paroi est de même signe que la particule électrisée dans la solution, augmente si elle est de signe opposé, la paroi devant son signe à l'adsorption d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  de la solution. En même temps l'on s'est efforcé d'interpréter l'effet connu mais encore mal éclairci, produit par la présence des électrolytes et du rôle joué par la valence de leurs anions et cations.

C'est ainsi que les uns (63) pensent que l'adsorption des colorants substantifs du coton (électrolytes à coefficient d'ionisation très petit, et en général composés acides à l'état de sels de sodium), est due aux forces électriques existant entre le colorant et la cellulose. Comme les particules substantives et la cellulose sont négativement chargées au

contact de l'eau, la répulsion serait surmontée par l'addition de sels qui diminuent la charge négative.

Dans l'adsorption par forces électrostatiques de molécules dissoutes ou non, le rôle de la valence de l'ion de signe opposé à celui de la paroi, est considéré comme influant. Mais la constitution ou la structure de l'ion peut aussi avoir une influence sur son adsorption, surtout pour les anions : c'est ainsi que Boutaric (64), étudiant l'adsorption par le papier, d'hydrosols ou de colorants colloïdaux, recherche l'effet de l'addition d'une faible quantité d'électrolytes, ayant même cation et anions différents, ou même anion et cations différents. Cet effet peut être retardateur ou accélérateur selon la nature, le signe et la valence de l'ion.

Il est généralement admis (65) que l'addition de petites quantités de sels de métaux alcalins, à réaction neutre ou alcaline ( $\text{ClNa}$ ,  $\text{SO}_4\text{Na}^2$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}^2$ ) augmente le degré de dispersion du colorant et la quantité fixée par la fibre. Dubrisay (66) pense que leur présence est plus efficace qu'une quantité supplémentaire de colorant.

Krotowa (67) cherche l'influence des cations de différentes valences (chlorures alcalins, alcalino terreux, d'aluminium, etc.) sur la dispersion des colorants substantifs et leur adsorption par le coton. Leurs effets sont différents.

Pour certains (68, 69, 70) si le granule colorant est de même signe que le colloïde adsorbant, la présence d'un électrolyte rend sa fixation possible ; mais s'il y a opposition de signe, l'électrolyte exerce une influence défavorable, l'action de celui-ci croissant avec sa valence. C'est ainsi que la charge négative de la viscose s'opposerait à l'adsorption des colorants négatifs, et c'est seulement en ajoutant un sel qu'on peut annuler et même renverser la charge de la paroi, pour rendre sa teinture possible.

Hanson et Neale (71) croient à l'influence de l'électrolyte sur l'équilibre ionique au contact de membranes cellulosiques (cellophane), sa présence augmentant le facteur de

répartition des ions colorés. Pour expliquer l'effet accélérateur de l'électrolyte, ils assimilent le système colorant — eau — électrolyte ( $\text{ClNa}$ ) — cellulose à un équilibre de Donnan, qui s'applique à toute distribution inégale d'ions pour deux phases homogènes, et ils établissent une relation théorique entre l'adsorption du colorant et la concentration en colorant et en sel. Procter, Wilson et Neale (75) arrivent à la même conclusion en étudiant le gonflement en eau de la cellulose dans une solution de soude diluée. Ils trouvent un gonflement maximum pour une certaine concentration et font aussi relever ce phénomène de l'équilibre de Donnan.

D'autre part on sait que le pouvoir adsorbant des fibres dépend du pH (72). On a trouvé (73) une relation approximativement linéaire entre le pH et l'adsorption du bleu de méthylène par la cellulose. Bien des essais ont été menés dans le but d'élucider le mécanisme de la rétention des colorants par les fibres cellulosiques dans diverses conditions de pH (74).

### III. — CARACTÈRE AMPHOTÉRIQUE DE LA CELLULOSE

La considération du signe de la cellulose et la théorie électrique de l'adsorption nous amènent alors à envisager la possibilité du renversement du signe de cette surface. Nous verrons plus loin au cours de l'exposé de notre étude personnelle sur cette question, comment la détermination du pH minimum du début d'adsorption des cations nous a fait pré-supposer l'existence d'un point iso-électrique et la possibilité d'adsorption d'anions à plus faible pH.

L'hypothèse du caractère amphotérique de la cellulose a déjà été proposée (76) ou discutée (77, 78).

La formation d'alcali-cellulose par substitution aux ions  $\text{H}^+$  de métaux alcalins, en présence d'un excès de soude, relève du caractère acide de la cellulose. On se trouve alors forcément en milieu de pH élevé et on peut se représenter

une dissociation du corps donnant un gros ion négatif et des ions  $H^+$ .

Mais l'action des acides donne des éthers par saturation des trois groupes  $OH^-$ . La cellulose présente alors un caractère basique que nous pouvons nous représenter, en milieu de pH très faible, par une dissociation en un gros ion positif et des ions  $OH^-$ .

Prenant une charge négative au contact de l'eau, la cellulose abandonne des ions  $H^+$  en quantité d'autant plus grande que la solution en contient moins. En augmentant le pH, on augmente aussi la quantité d'ions  $H^+$  libérés par la cellulose, donc sa charge négative. On peut alors chercher à diminuer cette charge jusqu'à l'annuler ou même l'inverser.

Quelques essais furent tentés dans ce sens par Perrin (79) et Larguier des Bancels (80). Ces auteurs assimilèrent la fibre à un diaphragme poreux et firent des mesures d'osmose électrique. Mais ils ne purent observer le changement de signe, car la concentration d'acide nécessaire devenait alors assez forte pour rendre le liquide très conducteur et produire des dégagements de chaleur et de gaz qui troublaient les mesures. Voici les chiffres cités :

|                       | $1/cH$ (ClH) | pH   | Signe               |
|-----------------------|--------------|------|---------------------|
| Perrin . . . . .      | 500          | 2,69 | négatif faible      |
|                       | 30           | 1,47 | ?                   |
| Larguier des Bancels. | 10 000       | 4    | négatif faible      |
|                       | 200          | 2,30 | neutre ou positif ? |

Nous exposons plus loin la méthode personnelle grâce à laquelle nous avons pu éviter ces difficultés. Le pH de 2,6 auquel nous situons le point iso-électrique d'après nos mesures recoupe de manière satisfaisante les chiffres cités selon ces auteurs et déterminés par des méthodes très différentes.

D'autres essais plus récents (81) ne donnèrent pas de résultats mieux déterminés.

Cependant l'hypothèse demeure d'un point iso-électrique

auquel la charge prise par la cellulose au milieu dans lequel elle plonge est nulle. Ce point est comparable à celui des amphotères, mais le phénomène en diffère en ce sens que les ions H et OH ne proviennent pas de groupements fonctionnels acides et basiques véritables. Ce sont par exemple les solutions d'acides concentrées qui confèrent à la cellulose son caractère basique tendant à l'unir chimiquement à l'acide (et inversement pour son caractère d'acide faible).

---

## DEUXIÈME PARTIE

### ADSORPTION DE SOLUTIONS SALINES TRÈS DILUÉES ET A FROID SUR LA CELLULOSE

Cette question a toujours préoccupé les chimistes par son importance au point de vue théorique précédemment souligné, pour le mordencage, la teinture de la cellulose, sa dissolution, et même pour toutes les analyses chimiques quantitatives, étant donné les causes d'erreur introduites par les filtrations sur papier.

Un cas typique de rétention notable par le filtre, des constituants d'une liqueur qu'on ne retrouve pas identiques après dosage, m'a été signalé par M. P. Pascal, qui fut amené à attribuer à une erreur de ce genre des irrégularités de dosage du Pb « soluble » dans l'acide picrique, destiné à la fabrication de mélinite. Il trouva que la teneur en Pb était fonction du nombre de filtrations sur filtres neufs identiques. Il vérifia que la même adsorption de Pb par le papier filtre se produisait pour le nitrate de Pb, comme pour le picrate, et il rechercha l'effet du solvant (eau, alcool), et de l'hydrolyse en comparant les chiffres relatifs au sel neutre, ou additionné de quantités variables de son acide. La figure 1 représente un réseau de courbes, qu'il m'a obligeamment communiqué et permis de reproduire ici, et qui illustrent cette étude, faite en 1916, et non publiée. On voit très nettement l'influence de doses croissantes d'acide picrique ou d'acide nitrique, qui diminuent l'hydrolyse et maintiennent le cation en solution.

Enfin, M. P. Pascal vérifia encore que le facteur temps ne



Fig. 1.

Les courbes représentent l'adsorption en fonction du nombre de filtrations. On est parti d'une solution initiale titrant soit 10 mg. de plomb au litre, soit 5 mg. On a porté en ordonnée la diminution de ce titre et en abscisse le nombre de filtrations.

Les courbes correspondent respectivement à :

A) *Solution aqueuse de picrate de plomb, titrant 10 mg. de plomb au litre :*

I : neutre.

II : acidifiée par 200 molécules d'acide picrique pour une molécule de picrate.

B) *Solution alcoolique de picrate de plomb, titrant 10 mg. de plomb au litre (alcool à 95°, neutre) :*

III : neutre.

IV : acidifiée par 200 molécules d'acide picrique.

C) *Solution alcoolique de picrate de plomb, titrant 5 mg. de plomb au litre :*

V : neutre.

VI : acidifiée par 400 molécules d'acide picrique.

D) *Solution alcoolique de nitrate de plomb, titrant 10 mg. de plomb au litre :*

VII : neutre.

VIII : acidifiée par 2 molécules d'acide nitrique.

IX : acidifiée par 20 molécules d'acide nitrique.

E) *Solution aqueuse de nitrate de plomb, titrant 10 mg. de plomb au litre :*

X : neutre.

XI : acidifiée par 2 molécules d'acide nitrique.

XII : acidifiée par 20 molécules d'acide nitrique.

semblait pas jouer un rôle influant : après une première filtration (suivie de 5 autres), il trouva que le liquide abandonnait déjà la majeure partie de ce qu'il devait perdre en tout. D'autres expériences montrent encore qu'une feuille de papier filtre, après 10 minutes de contact dans la liqueur de Pb, adsorbe déjà les 9/10 de ce qui sera adsorbé en tout après 24 heures. Enfin 0,1 g. de fibre de sapin (traitée à la soude, blanchie, passée à la déchiqueteuse) mise en contact avec 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de Pb à 20 mg. au litre, adsorbe :

après 45 minutes 0,3376 o/o de son poids ;

après 90 minutes 0,3557 o/o de son poids ;

enfin après 48 heures 0,40 o/o de son poids.

A ce moment le liquide ne contient plus de Pb en quantité décelable.

Retenons de cette étude que l'adsorption de Pb sous forme de picrate ou de nitrate en solution diluée, par le papier-filtre (Berzélius n° 1, sans plis, lavé à l'HCl, de cendres = 0,0007 g.) est notable et presque immédiate et que l'hydrolyse ainsi que le solvant du sel, semblent deux facteurs importants.

Par ailleurs, nous avons dressé (p. 92) un tableau bibliographique spécial des recherches faites sur l'adsorption des métaux par la cellulose, avec une classification des travaux qui nous ont semblé les plus marquants.

Notre but est de donner une vue d'ensemble de l'importance et de la généralité de ce phénomène. Nous avons systématiquement écarté l'action des solutions salines concentrées, ou des acides bases et colorants, comme sortant des cadres de notre sujet. Nous ne pensons pas du tout donner une bibliographie complète de la fixation, mais seulement des références suffisamment étendues dans le temps et la généralité des vues.

De ce tableau, nous pouvons dégager les principales méthodes employées, les facteurs considérés comme influant sur l'adsorption, et les conclusions assez contradictoires

auxquelles les divers auteurs sont arrivés quant à la forme du produit adsorbé :

*Méthodes* : dosage chimique, examen de cercles d'adsorption, de hauteurs d'ascension de liquides, absorption spectrale, rayons X, électro-osmose.

*Facteurs influant et causes d'adsorption* : impuretés minérales reconnaissables dans les cendres, nature de la fibre (pureté, capillarité, état de gonflement, traitement préalable subis), proportion solution/cellulose, dilution, hydrolyse, acidité, neutralité ou basicité des sels, nature des ions, valence, pH, temps, température, lavages.

*Conclusions sur la forme du produit adsorbé* : colloïde positif, sel, formation de sel insoluble avec la fibre, oxyde, hydroxyde, adsorption moléculaire, ionique, quantité adsorbée limitée à un pourcentage du poids de la cellulose, couche monomoléculaire (82, 83) primaire, qui croît ensuite <sup>(1)</sup>.

En général, les cations alcalins et alcalino-terreux, et les anions sont peu adsorbés par la cellulose tandis que les métaux lourds sont assez uniformément reconnus comme très adsorbables. Leur action a été la plus étudiée en particulier pour les sels intéressants au point de vue mordantage (d'Al, de Cr, etc.).

Il nous semble qu'un sel métallique s'adsorbe plus facilement s'il est hydrolysable et que les cations les plus adsorbés sont aussi ceux dont les sels sont les plus hydrolysables. Cette remarque est à rapprocher d'une condition générale pour le gonflement et la dispersion de la cellulose en solu-

---

<sup>(1)</sup> La pellicule monomoléculaire d'adsorption, théoriquement préconisée par Langmuir (84) et Perrin (85) trouve des adeptes pour la recherche d'une surface spécifique d'adsorption de la cellulose. Cependant dans les gels élastiques, la structure fine, la surface interne et la porosité ne sont pas des constantes comme dans les gels mécaniquement rigides (comme le verre), mais croissent avec l'adsorption et le gonflement. La surface spécifique par unité de masse n'a plus alors de signification. On ne pourrait que mesurer la pénétrabilité des molécules d'une taille et d'un caractère donnés.

tions concentrées de sels à ions hydratés (hydroxyde cuivrique, sulfocyanates alcalins et alcalino-terreux, etc.) auxquels on ne peut attribuer une action chimique commune. Von Weimarn (86) et Williams (87), étudiant la dispersion de la cellulose par de telles solutions, trouvèrent que la condition nécessaire était que la solution saline fût constituée par un hydrate liquide, c'est-à-dire le complexe moléculaire d'un sel associé à de l'eau. Un sel non hydraté ne dissout pas ; donc l'eau combinée joue un rôle important et la solution serait obtenue par l'intermédiaire des oxhydriles de la cellulose qui s'unissent au complexe par substitution avec les molécules d'eau. L'eau alors libre imbiberait la cellulose en la gonflant. En tous cas la nature chimique du sel ne jouerait pas de rôle, la dissolution étant seulement d'autant plus facile que le sel employé est plus soluble dans l'eau.

Il est vrai qu'il s'ajoute encore le facteur important de l'action spécifique des anions et des cations (série lyophile de Hoffmeister). Mais cette constatation de conditions semblables et indispensables pour l'adsorption, le gonflement et la dispersion, semble venir à l'appui de notre considération d'une seule espèce de phénomènes.

En somme, malgré la multiplicité et la précision des méthodes employées, on ne trouve que des résultats numériques, positifs évidemment puisque la cellulose adsorbe, mais peu en accord avec les lois générales de l'adsorption, qui ne tiennent du reste pas compte de l'hydrolyse.

D'après la variété et l'indétermination des conclusions, on peut penser que ces essais n'ont pas été entrepris assez systématiquement ou qu'aucune étude, considérée séparément, n'a été assez poussée, pour que l'on obtienne une interprétation complète de la question ; et celle-ci paraît très confuse et même contradictoire, après lecture de tous ces travaux qui n'ont mené à aucune conclusion définitive, quelle que soit l'interprétation envisagée.

Une des raisons de cet état de la question peut provenir

du manque total de coordination entre les divers essais, car, poursuivis avec l'idée préconçue de vérifier des lois empiriques, ils ont été menés sur des échantillons très variés et des surfaces mal définies et non comparables entre elles.

C'est en effet une des caractéristiques de l'adsorption sur cellulose, et ceci la différencie d'un adsorbant tel que le verre, par exemple, que de présenter par là même une quasi impossibilité de répétition de deux séries d'expériences quantitatives, étant donné l'impossibilité d'obtenir deux échantillons rigoureusement identiques. Il ne peut donc exister qu'une valeur comparative entre deux séries d'expériences, et nous-mêmes n'avons attaché à nos chiffres qu'une valeur *relative*, entre eux, et non absolue. En somme nous avons plutôt cherché les tendances réactives générales de la cellulose placée dans des conditions variées d'adsorption.

### CLASSIFICATION DE NOTRE ÉTUDE PERSONNELLE DE L'ADSORPTION SUR CELLULOSE

Notre étude personnelle de l'adsorption de la cellulose peut se diviser en six parties :

1° Dans une première, nous avons fait adsorber des solutions diluées de cations lourds, de *concentration variable et à pH constant*.

2° Dans une deuxième, nous avons construit un réseau de courbes de l'adsorption des mêmes solutions, à *concentration constante et pH variable*.

3° Nous avons cherché si l'*anion* des sels considérés pouvait aussi être adsorbé.

4° Nous avons étudié les variations de *gonflement* de la cellulose sur une gamme étendue de pH.

5° Nous avons poursuivi la même étude *sur l' $\alpha$  cellulose* de différentes provenances (auparavant nous avions mis au

point un nouveau procédé pour isoler les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$ ).

6° En suivant les *variations du* pH, nous avons cherché à déterminer d'après toutes les expériences précédentes, la forme du produit adsorbé.

Ces six parties correspondront à chacun des chapitres suivants.

---

## CHAPITRE PREMIER

### Adsorption à pH constant et concentration variable.

#### I. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons choisi pour adsorbant le coton hydrophile chirurgical, pour des raisons de régularité. Nous l'avons déchiqueté, homogénéisé, et séché à l'étuve à 60° jusqu'à poids constant.

Nous avons réuni des courbes expérimentales (fig. 2 et 3) et des tableaux de chiffres relatifs à l'adsorption de solutions diluées de métaux lourds. Le poids en grammes du métal retenu par 100 g. de coton sec, est porté en fonction de la teneur des solutions après équilibre d'adsorption, exprimée en grammes de métal par litre de solution. Les courbes représentent respectivement l'adsorption de métal dans les cas suivants :

A) Chlorure de plomb tamponné à pH 4,8.

(Les concentrations initiales des bains d'adsorption, exprimées en grammes de plomb au litre, ont varié de 0,03 g. à 0,4 g.).

B) Nitrate de plomb additionné d'un excès d'acétate de sodium <sup>(1)</sup>.

(Concentrations initiales : Pb = de 0,25 à 4 g./l.).

C) Nitrate de thallium pur.

---

<sup>(1)</sup> Certains sels de plomb (acétate, acétate basique, nitrate) ont été considérés comme mordants pour la teinture des fibres (83).

(Concentrations initiales : Tl = de 0,25 à 4 g./l.).

D) Nitrate de thallium additionné d'un excès de sel alcalin

(Concentrations initiales : Tl = de 0,5 à 4 g./l.).

On a parfois tenu compte du sel simplement apporté par l'eau retenue à l'intérieur de la fibre, en admettant que sa

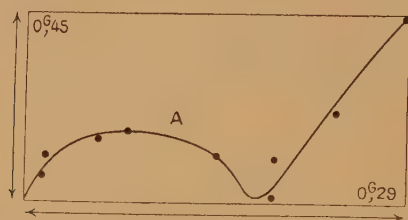


Fig. 2.

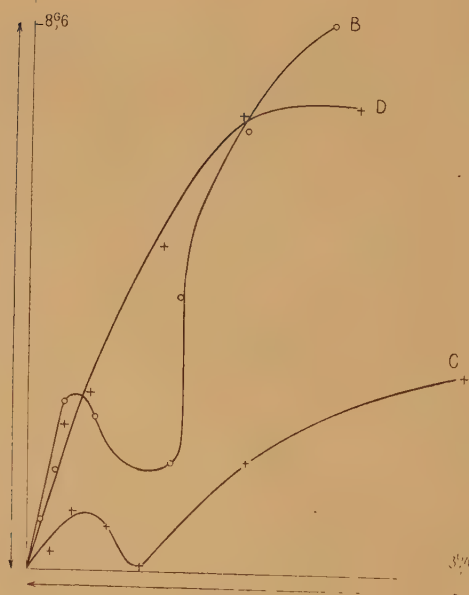


Fig. 3.

concentration  $y$  est restée la même qu'à l'extérieur. La courbe rectifiée conserve la même allure, donc l'erreur due au liquide retenu de cette façon, est négligeable (1).

## TABLEAUX DE CHIFFRES EXPÉRIMENTAUX

I. — *Chlorure de plomb pur.*

| Concentration initiale<br>(g. de Pb/l.) | Adsorption<br>(g. de Pb retenus<br>par 100 g.<br>de cellulose) | Concentration<br>de la solution<br>après équilibre<br>(g. de Pb/l.) |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0,05                                    | 0,123                                                          | 0,0295                                                              |
| 0,1                                     | 0,18                                                           | 0,070                                                               |
| 0,11                                    | 0,096                                                          | 0,094                                                               |
| 0,12                                    | 0,099                                                          | 0,103                                                               |
| 0,15                                    | 0,08                                                           | 0,13                                                                |
| 0,19                                    | 0,085                                                          | 0,175                                                               |
| 0,25                                    | indosable                                                      | —                                                                   |

II. — *Chlorure de plomb  
additionné d'un excès d'acétate de sodium.*

| Concentration initiale<br>(g. de Pb/l.) | Adsorption<br>(g. de Pb retenus<br>par 100 g.<br>de cellulose) | Concentration<br>de la solution<br>après équilibre<br>(g. de Pb/l.) |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0,03                                    | 0,1532                                                         | 0,0044                                                              |
| 0,05                                    | 0,2031                                                         | 0,016                                                               |
| 0,1                                     | 0,2679                                                         | 0,055                                                               |
| 0,15                                    | 0,2807                                                         | 0,103                                                               |
| 0,18                                    | 0,2834                                                         | 0,1327                                                              |
| 0,19                                    | 0,2043                                                         | 0,1559                                                              |
| 0,20                                    | 0,0165                                                         | 0,197                                                               |

(1) On a fait l'hypothèse que du sel apporté par la solution pouvait être retenu à l'intérieur de la fibre, sans être véritablement adsorbé, l'adsorption totale étant décomposable en deux phénomènes : une adsorption proprement dite et une rétention mécanique externe, au cours de laquelle le métal serait fixé dans la fibre dans le même état que celui où il se trouve dans la solution externe. Mais toutes les mesures (par dessiccations successives) faites à différentes concentrations, donnent des chiffres identiques et la courbe d'adsorption est inchangée après rectification, les ordonnées étant seulement un peu déplacées vers le bas.

III. — *Picrate de plomb.*

| Concentration<br>initiale<br>(g. de Pb/l.) | Adsorption<br>(g. de Pb retenus<br>par 100 g.<br>de cellulose) | Concentration<br>de la solution<br>après équilibre<br>(g. de Pb/l.) |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0,03                                       | 0,1054                                                         | 0,012                                                               |
| 0,04                                       | 0,1302                                                         | 0,017                                                               |
| 0,055                                      | 0,165                                                          | 0,027                                                               |
| 0,06                                       | 0,1723                                                         | 0,031                                                               |
| 0,07                                       | 0,0282                                                         | 0,065                                                               |
| 0,11                                       | indosable                                                      | —                                                                   |

Dans tous les cas, il existe une concentration caractéristique du sel en solution diluée, pour laquelle l'adsorption métallique passe par un minimum très net, parfois voisin de zéro. Nous pensons que la diminution de l'adsorption est alors due à la présence du solvant eau ; en d'autres termes, il y a, à cette concentration, adsorption simultanée du solvant et du corps dissous, ou adsorption préférentielle du solvant eau <sup>(1)</sup>.

## II. — TECHNIQUE DE CES MESURES

Pour les bains d'absorption, nous avons toujours maintenu un volume constant de liquide, dans lequel plongeait un poids constant de cellulose. Par exemple, 0,5 g. de cellulose étaient mis en contact avec 30 cm<sup>3</sup> de la solution étudiée additionnée de 4 cm<sup>3</sup> de sel tampon ; dans d'autres cas, on maintenait des proportions rigoureusement semblables.

Les variations usuelles de la température étant sans effet sensible, les expériences ont été faites à la température ambiante de 17° environ. L'élévation de la température, dont l'effet a été systématiquement étudié, ne semble pouvoir influencer que sur la vitesse d'établissement de l'équilibre, l'adsorption devenant plus rapidement complète pour les très faibles

<sup>(1)</sup> Voir appendice p. 85 sur l'adsorption apparente et vraie.

concentrations. Dès que la concentration croît ( $Pb = 0,1 \text{ g./l.}$ ), les essais donnent les mêmes résultats à température élevée qu'à froid. Les essais furent faits au bain-marie à  $85^{\circ}$ .

La présence des sels-tampons, sur la composition desquels nous reviendrons plus loin, ne change pas l'adsorption.

On a employé la méthode colorimétrique d'analyse qui permet la meilleure précision possible pour les grandes dilutions auxquelles nous avons affaire. Le titrage des solutions très diluées de sels métalliques est difficile ; comme on ne peut trouver de sels métalliques de teinte convenable (sauf ceux du cuivre) pour effectuer directement des essais colorimétriques, on a employé ceux donnant par addition de réactif convenable, un composé très coloré, permettant le dosage colorimétrique. Cette possibilité de titrage a donc aussi guidé notre choix.

Le titrage colorimétrique des sulfures a été effectué au colorimètre Duboscq par comparaison entre la solution primitive et la solution mise en contact. On a employé la lumière du jour ou artificielle avec le miroir argenté. Il semble en effet préférable d'employer une lumière à rayons parallèles, qu'une lumière diffuse avec le verre dépoli : on pourrait en effet croire que la diffusion augmente la quantité de lumière transmise, mais si on éclaire avec le côté mat et dépoli du miroir, chaque élément du miroir joue le rôle d'une source lumineuse envoyant un faisceau conique sur les disques translucides. Alors le disque placé plus haut est moins éclairé que celui placé plus bas. Il faut donc éviter la diffusion et l'emploi d'un faisceau lumineux à rayons parallèles est nécessaire. Il faut en outre que la lumière provienne d'une source éloignée, afin que les variations de distance deviennent insignifiantes. Mais de toutes façons il faut faire des courbes d'étalonnage, même si l'état des particules dispersées (grosesse, forme, répartition) est indépendant de la concentration, ce qui diminue l'importance des courbes d'étalonnage.

Au colorimètre Duboscq, les concentrations des deux solutions présentant même intensité de couleur, sont inversement proportionnelles aux longueurs des colonnes liquides ; la solution est contenue dans des cuves terminées par des plaques de verre à faces parallèles et le déplacement des cuves se fait dans le sens du flux lumineux incident. Il y a transmission d'une fraction de la lumière qui traverse le système sans être absorbé par la solution.

Les comparaisons se font donc par variation d'épaisseur de la solution traversée par la lumière. On ajuste ainsi la teinte d'une solution de concentration inconnue de façon à l'égaliser avec celle d'une solution connue standard. Pour des teintes très différentes, la couleur pouvant varier avec l'épaisseur, il est préférable d'agir par *dilution préalable* afin de toujours travailler sur des teintes voisines et même dans des conditions aussi semblables que possible, pour l'œil, ce qui diminue beaucoup les causes d'erreur (nous n'avons jamais évalué d'écarts plus grands que  $\pm 5$  mm. dans les hauteurs). Mais, pour parer à toute erreur due à la dilution, à l'éclairage ou à l'appareil, chaque expérience a été renouvelée après transposition des cuves et chaque fois elle a été répétée sur des épaisseurs différentes. On a ainsi pris la moyenne d'au moins 6 mesures en général, dans chaque cas.

Les sels de plomb dilués, par addition de faibles quantités d'eau saturée d'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure alcalin, forment un sulfure à l'état très divisé ; mais pour qu'un dosage colorimétrique soit possible, les solutions doivent être homogènes et stables, c'est-à-dire que les précipités doivent présenter le même état physique. On obtient cet état par l'effet de solutions incolores de glucose, de gomme arabique, de gélatine, etc. (89, 90). Notre choix s'est porté sur la gélatine ; en effet le glucose ne semble empêcher le sulfure de Pb de flocculer que pour les solutions très diluées, et cet effet cesse dès que la concentration en plomb atteint 0,0008 g./l.

Dans les mêmes conditions, la gomme arabique et la gélatine donnent des solutions limpides, stables pendant plus de 24 heures, acajou clair pour la gélatine, un peu plus foncé pour la gomme arabique. Si l'on observe ces solutions par réflexion, on voit un louche plus prononcé pour la gomme arabique que pour la gélatine; examinées par transparence, elles paraissent claires, ce qui est caractéristique des solutions colloïdales. Enfin nous avons vérifié que l'addition de sels alcalins et tampons ne change rien au point de vue floculation avec la gélatine et la gomme arabique, seules.

Mais la présence de sels tampons et en général le pH affecte la couleur, donc la comparaison colorimétrique, comme le montrent les essais suivants :

| Solution neutre de Pb = 1 mg./l. . . . .         |  | Intensité<br>de la coloration : 1 |
|--------------------------------------------------|--|-----------------------------------|
| + SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> /2 500. . . . . |  | 1,3                               |
| « /1 000. . . . .                                |  | 1,4                               |
| « /500 . . . . .                                 |  | 1,4                               |
| « /100 . . . . .                                 |  | 1,5                               |
| + HCl/2 500 . . . . .                            |  | 1,5                               |
| » /1 000 . . . . .                               |  | 1,5                               |
| + NO <sup>3</sup> H/2 500 . . . . .              |  | 1,5                               |
| + HCl/500 . . . . .                              |  | 1,6                               |
| » /250 . . . . .                                 |  | 1,7                               |
| + NO <sup>3</sup> H/1 000 . . . . .              |  | 2,0                               |
| » /500. . . . .                                  |  | 2,25                              |
| » /250. . . . .                                  |  | 2,5                               |

Ces chiffres (qui proviennent encore de l'étude de la question faite par M. P. Pascal) montrent nettement l'influence de l'acidification du liquide sur la teinte; nous avons observé d'une façon générale, qu'un pH acide fait monter la teinte alors qu'un pH alcalin ne semble pas l'affecter. On remarque encore que les solutions neutres, colorées par l'hydrogène sulfuré, ne changent plus sensiblement de teinte quand on les acidifie ultérieurement.

Par dilution préalable, nous avons toujours fait en sorte

que la concentration de la solution inconnue diffère peu de celle de la solution standard. Voici quelques chiffres à l'appui de la légitimité de la dilution :

A) 1 cm<sup>3</sup> d'une solution à Pb = 1 g./l. est ramené à 10 cm<sup>3</sup>. On prélève 2 cm<sup>3</sup> après dilution. Ils contiennent :  $2 \cdot 10^{-4}$  g. de Pb.

B) 1 cm<sup>3</sup> d'une solution à Pb = 4 g./l. est ramené à 50 cm<sup>3</sup>. On prélève 2 cm<sup>3</sup> après dilution. Ils contiennent :  $1,6 \cdot 10^{-4}$  g. de Pb.

Soit A l'inconnue et B le standard. On place les 2 cm<sup>3</sup> de chaque solution dans les conditions habituelles pour nous d'analyse, c'est-à-dire qu'on leur ajoute 1 cm<sup>3</sup> de gélatine (solution à 0,5 o/o) et 8 cm<sup>3</sup> d'eau saturée d'H<sub>2</sub>S.

Les hauteurs lues sont respectivement :

A : 12.

B : 15 et on calcule  $1,6 \cdot 10^{-4} \times 15/12 = 20,04 \cdot 10^{-5}$ .

On aurait dû trouver :  $20 \cdot 10^{-5}$ .

La sensibilité des expériences permet de doser avec des types appropriés, le Pb au 1/100 000.

### III. — EXEMPLE D'UNE EXPÉRIENCE

Voici encore à titre d'exemple, le détail des calculs d'une expérience :

Concentration initiale : Tl = 0,5 g./l.

Bain d'adsorption dans lequel plongent 0,833 g. de cellulose sèche :

50 cm<sup>3</sup> de la solution du sel + 4 cm<sup>3</sup> de sel tampon = 54 cm<sup>3</sup> en tout.

Echantillon prélevé = 3 cm<sup>3</sup> ; dilution du prélèvement = 2 fois.

Moyenne des lectures au Duboscq :

|                              |           |    |               |
|------------------------------|-----------|----|---------------|
| Pour 1 cm <sup>3</sup> de X. | . . . . . | 4  | } rapport 0,4 |
| Pour 1 cm <sup>3</sup> de S. | . . . . . | 10 |               |

On connaît S dont 1 cm<sup>3</sup> contient  $3,7 \cdot 10^{-4}$  g. de Tl ; la

concentration du bain d'adsorption après équilibre est alors :

$$3,7 \cdot 10^{-4} \times 0,4 \times 2 \times 10^3 / 3 = 0,98 \cdot 10^{-4} \text{ g./l.}$$

Tl dans le bain après adsorption :

$$0,98 \cdot 10^{-4} \times 54 = 53 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

Adsorption dans le bain :

$$\begin{array}{r} 250 \cdot 10^{-4} \\ - 53 \cdot 10^{-4} \\ \hline 197 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

Adsorption pour 100 g. de cellulose :

$$197 \cdot 10^{-4} \times 100 / 0,833 = 2,367 \text{ g. de Pb.}$$

Erreur :  $\pm 1$  mm. lu sur l'échelle du colorimètre correspond à  $\pm 1,2$  o/o du résultat final. En admettant que la moyenne des lectures se fait à  $\pm 2$  divisions, l'erreur relative est au plus de 3 o/o.

#### IV. — SELS TAMPONS ET AGENTS D'ALCALINISATION EMPLOYÉS

Pour la *courbe B*, on a employé l'acétate de sodium dans la proportion de 20 molécules pour 1 de chlorure de Pb et ceci pour chaque point de concentration de la courbe; on ajoutait 6,6 o/o d'acétate soit 2 cm<sup>3</sup> dans un bain d'adsorption de 30 cm<sup>3</sup> de chlorure.

Pour s'assurer du rôle efficace joué par l'acide acétique libéré, et avoir un pH plus rigoureusement constant, on a fait l'essai suivant : au mélange de chlorure et d'acétate on ajoutait 2 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide acétique, de concentration telle qu'on ait par exemple :

5 molécules d'acide acétique pour 1 molécule de chlorure et 20 molécules d'acétate;

10 molécules d'acide acétique pour 1 molécule de chlorure et 20 molécules d'acétate;

20 molécules d'acide acétique pour 1 molécule de chlorure et 20 molécules d'acétate.

On a effectué ces trois séries d'essais pour  $Pb = 0,05$  et  $0,1$  g./l.

Rien ne changeait dans l'adsorption, donc l'acétate seul constitue un tampon efficace vis-à-vis de l'acide chlorhydrique éventuellement libéré par adsorption.

Pour la *courbe C*, on a employé le tampon à l'acétate composé d'après les données de Walpole (91) : le mélange de  $CH^3CO^2H \times 0,080$  et de  $CH^3CO^2Na \times 0,120$  tamponne à  $pH = 4,8$ . On a ajouté ce mélange tampon dans la proportion de 10 o/o, pourcentage nécessaire pour que le pH ne varie pas sur la gamme assez étendue des concentrations en sels de plomb. L'analyse potentiométrique (mesure à l'électrode à quinhydrone) donnait en effet :

Avec 6,6 o/o de sel tampon :

pH du bain d'adsorption = 4,78 pour  $Pb = 0,03$  g./l.

pH du bain d'adsorption = 4,36        »        0,18        »

Avec 10 o/o du sel tampon :

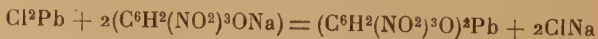
pH du bain d'adsorption = 4,84 pour  $Pb = 0,11$  g./l.

pH du bain d'adsorption = 4,87        »        0,22        »

Avec 10 o/o, la première décimale est constante (précision des mesures potentiométriques  $= \pm 0,02$ ).

Pour la *courbe D*, on a diminué l'acidité à l'aide d'acétate de sodium dans la proportion de 10 molécules d'acétate pour 1 de nitrate; mais comme on s'est servi de la solubilité du nitrate pour étudier l'adsorption aux fortes concentrations, si on respecte cette proportion sur toute la gamme des concentrations, on atteindrait un milieu trop alcalin, qui fausserait les résultats. Pour cette raison, on a pris pour solution *unique* celle correspondant à  $Pb = 1$  g./l., toujours dans la proportion de 10 à 1.

Pour la *courbe E*, on a mis en présence un mélange de chlorure de Pb et de picrate de sodium :



Pour la *courbe F*, on s'est servi de  $CO^3Na^2$ , la formation

de STI étant plus facile en présence de ce sel qu'en présence d'acétate de Na. On a encore pour solution unique, celle correspondant, toujours dans la proportion de 10 molécules de carbonate pour 1 de nitrate, à  $Tl = 1$  g./l.

#### V. — ANALYSE POUR LA COURBE E

Dans le cas du picrate, on n'a pu procéder à la colorimétrie dans les conditions usuelles, le picrate étant jaune par lui-même, insuffisamment pour permettre une colorimétrie directe, mais assez pour gêner l'évaluation de la couleur du sulfure. On a alors effectué les analyses de la façon suivante; le liquide du bain d'adsorption était soumis après équilibre, à une électrolyse; le plomb se déposait à l'anode à l'état d'oxyde. On le dissolvait alors dans de l'eau oxygénée additionnée d'acide nitrique, puis sur cette nouvelle solution incolore, on faisait le prélèvement habituel pour opérer la précipitation à l'hydrogène sulfuré et la colorimétrie.

*Détails du mode opératoire :* le liquide était soumis à une ébullition de 10 minutes avec de l'acide nitrique concentré. Au bain d'électrolyse, on ajoutait encore 10 cm<sup>3</sup> de NO<sup>3</sup>H concentré pour être en milieu fortement nitrique et oxydant. L'électrolyse (3,5 A) durait 14 heures (électrodes de Hollard) pendant lesquelles on agitait le bain avec un courant léger d'air comprimé.

La solution jaune se décolorait, du carbone se déposait à la cathode, et le plomb à l'anode. Ce dépôt, couleur « puce », était alors dissous dans quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, auxquels on ajoutait ensuite quelques gouttes d'acide nitrique. On diluait et on neutralisait exactement avec du carbonate de sodium anhydre et solide. On concentrait à volume connu et on prélevait comme dans les autres cas pour la formation du sulfure. On peut se passer de l'emploi du carbonate, en évaporant à sec à feu doux, la liqueur acide, pour chasser l'acide nitrique en excès. Mais la deuxième technique est plus rapide.

*Erreur* :  $50 \text{ cm}^3$  à  $Tl = 0,12 \text{ g./l.}$  contiennent  $6 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$  On trouve  $5,72 \cdot 10^{-3}$ . L'erreur absolue est :  $2,8 \cdot 10^{-5}$  et l'erreur relative :  $0,28/6 = 0,04$  soit 4 o/o.

## VI. — ADSORPTION DU CUIVRE SUR LA CELLULOSE

Nous avons encore tenté la mesure quantitative de l'adsorption du cation Cu pris sous forme de complexe cupro-ammoniacal (liqueur de Schweitzer).

L'adsorption semble ici régulièrement croissante avec la concentration initiale du bain d'adsorption, mais il est difficile de conclure, car dès la concentration de  $\text{Cu} = 2 \text{ g./l.}$ , la cellulose commence à changer d'aspect, avant de se dissoudre complètement.

On pourrait seulement dire que dans ce cas, on se trouve plutôt placé au stade gonflement-dissolution, alors que précédemment, on était à celui adsorption-gonflement. Pour ce degré plus avancé il n'y aurait pas d'adsorption préférentielle du solvant.

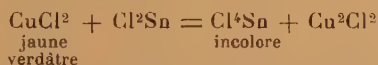
Voici une courbe, dont chaque point a été obtenu par dilution convenable d'une liqueur de Schweitzer titrant  $0,0103 \text{ g./l.}$  de cuivre.

| Concentration<br>initiale<br>en Cu/l. | Cu adsorbé ramené<br>à 100 g.<br>de cellulose | Concentration<br>du bain<br>après équilibre |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,25                                  | 0,40 g.                                       | 0,19 g./l.                                  |
| 0,51                                  | 0,64                                          | 0,40                                        |
| 1,03                                  | 0,92                                          | 0,855                                       |
| 1,47                                  | 1,41                                          | 1,23                                        |
| 2,06                                  | 1,60                                          | 1,792                                       |
| 3,419                                 | 3,27                                          | 2,872                                       |
| 5,15                                  | 4,32                                          | 4,429                                       |
| 6,88                                  | 4,13                                          | 6,192                                       |

Préparation de la liqueur de Schweitzer : des copeaux de cuivre (7 à 8 o/o) sont plongés dans de l'ammoniaque à 20 o/o

et 22° Beaumé. On laisse passer un courant d'air comprimé pendant 24 heures environ.

Titration : le cuivre est dosé avec une liqueur de chlorure stanneux, titrée elle-même au sulfate cuivrique. La liqueur stanneuse est dosée chaque fois que l'on s'en sert. Pour doser le cuivre dans la liqueur de Schweitzer, à une prise connue, on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, puis on décolore à ébullition :



On a effectué les analyses colorimétriques sur la liqueur de Schweitzer directement, les liquides des bains celluloseux étant au préalable filtrés sur coton de verre (la teinte optimale pour les comparaisons dans le bleu correspond à 0,51 g./l. de Cu et au-dessus).

---

## CHAPITRE II

### Adsorption à pH variable et concentration constante.

Avec les mêmes méthodes d'analyse, nous avons étudié l'adsorption du plomb par la cellulose en fonction du pH, pour différentes concentrations initiales constantes. La gamme de pH est limitée, dans ces expériences, aux valeurs inférieures par l'altération de l'adsorbant (formation d'hydrocellulose) et aux valeurs supérieures par celle de l'adsorbé (précipitation d'hydroxydes des métaux). Le tableau suivant représente les résultats trouvés avec des solutions très diluées de chlorure de plomb.

| pH<br>après<br>équilibre | Adsorption<br>pour<br>$c = 0,05$ g. | Adsorption<br>pour<br>$c = 0,1$ g. | Adsorption<br>pour<br>$c = 0,4$ g. | Nature<br>des<br>tampons |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 1,2 . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | . . . . .                          | ClH                      |
| 1,6 . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 2 . . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 2,4 . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 2,6 . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | 0 . . . . .                        | »                        |
| 2,6 . . .                | 0 . . . . .                         | 0 . . . . .                        | 0 . . . . .                        | citrate                  |
| 2,7 . . .                | . . . . .                           | 0 . . . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 2,8 . . .                | . . . . .                           | 0,050 . . .                        | 0,1856 . . .                       | »                        |
| 2,9 . . .                | 0,0529 . . .                        | . . . . .                          | 0,326 . . .                        | »                        |
| 3 . . . .                | . . . . .                           | 0,110 . . .                        | 0,430 . . .                        | »                        |
| 3,4 . . .                | . . . . .                           | 0,100 . . .                        | . . . . .                          | acétate                  |
| 3,6 . . .                | . . . . .                           | 0,125 . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 3,8 . . .                | . . . . .                           | 0,135 . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 4 . . . .                | 0,1042 . . .                        | 0,166 . . .                        | 0,435 . . .                        | citrate-acétate          |
| 4,2 . . .                | . . . . .                           | 0,19 . . . .                       | . . . . .                          | »                        |
| 4,4 . . .                | 0,14 . . . .                        | . . . . .                          | . . . . .                          | citrate                  |
| 4,5 . . .                | . . . . .                           | . . . . .                          | 0,540 . . .                        | »                        |
| 4,6 . . .                | . . . . .                           | 0,19 . . . .                       | . . . . .                          | »                        |
| 4,7 . . .                | . . . . .                           | . . . . .                          | 0,640 . . .                        | »                        |
| 5,4 . . .                | . . . . .                           | 0,215 . . .                        | . . . . .                          | »                        |
| 6,6 . . .                | 0,18 . . . .                        | . . . . .                          | . . . . .                          | acétate                  |

$c$  = la concentration initiale exprimée en grammes de cation Pb par litre. L'adsorption est exprimée en grammes de plomb retenu par 100 g. de coton sec, pour des liquides de concentration initiale  $c$  et en fonction du pH après équilibre.

Nous avons effectué des déterminations colorimétriques du pH avec le système comparatif capillaire B. D. H. qui permet des mesures très rapides, assure la première décimale et présente en outre l'avantage de ne nécessiter que des prélèvements si minimes que l'on peut en faire toute une série sur une même expérience, sans faire varier le volume de façon appréciable.

Nous avons préparé une série de solutions tampons de 0,2 en 0,2 unités de pH depuis  $\text{pH} = 2,8$  jusqu'à  $\text{pH} = 6,6$ .

Les solutions tamponnées, ajoutées aux bains d'adsorption dans la proportion de 8 o/o, sont des solutions faiblement concentrées, de coefficients pH différents, composées d'après les données de Clark et Sørensen (91) : étant donné les concentrations de chlorure de plomb auxquelles nous avons affaire et pour éviter toute altération des liquides par une précipitation éventuelle d'hydroxyde de plomb, nous avons employé des tampons différents selon le pH voulu. Suivant la région désirée, nous avons utilisé, dans les proportions indiquées par Clark et Sørensen, un mélange constitué de citrate de sodium M/10 et d'acide chlorhydrique N/10 ou de soude N/10, en proportions variables selon le pH voulu ; le tampon à l'acétate désigne le mélange de Walpole précédemment décrit (p. 46). Au-dessous de pH 3 nous avons employé de l'acide chlorhydrique M/10 ou M/5.

Nous avons eu soin de faire des recoupements avec ces tampons, dont la nature semble sans influence spécifique sur l'adsorption, comme l'indique le tableau. Ces solutions ont été faites avec des produits commerciaux chimiquement purs, sans purification supplémentaire et le pH de chaque solution a été vérifié après filtration sur verre d'Iéna, afin de

se placer dans les conditions des expériences au cours desquelles ces filtrations étaient nécessaires.

Il ressort de ces mesures que l'adsorption du cation plomb, pour cet ordre de grandeur de dilutions, est une fonction du pH. Il existe une valeur de pH au-dessous de laquelle la cellulose ne l'adsorbe plus ; ce pH représente en quelque sorte *le seuil d'adsorption de la cellulose* pour ce cation. Pour les valeurs supérieures à celle de ce pH critique, que nous plaçons à 2,7, l'adsorption croît assez rapidement.

Ce pH critique d'adsorption, semble relativement indépendant de la valeur de la concentration initiale du cation considéré, ainsi que de la forme de la cellulose : les valeurs du tableau précédent se rapportaient à des adsorptions effectuées sur du coton hydrophile chirurgical ; celles du tableau suivant représentent l'adsorption dans les mêmes conditions sur une pâte à papier Voiron (sapin de Scandinavie) blanchie au bisulfite <sup>(1)</sup>. Malgré la mauvaise définition de cette surface, à laquelle nous attribuons certaines irrégularités, les chiffres trouvés sont aussi significatifs :

| pH après<br>équilibre | Adsorption<br>pour $c \equiv 0,1$ g. | Nature<br>des tampons |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 1,2                   | 0                                    | ClH                   |
| 1,4                   | 0                                    | »                     |
| 2                     | 0                                    | »                     |
| 2,7                   | 0                                    | citrate               |
| 2,8                   | 0,090                                | »                     |
| 3                     | 0,166                                | »                     |
| 3,6                   | 0,163                                | »                     |
| 4                     | 0,29                                 | acétate               |
| 4,2                   | 0,368                                | »                     |

---

(1) Un stock suffisamment important de cette pâte m'a été obligeamment fourni par M. H. Lafuma, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, afin que je puisse effectuer tous mes essais sur le même lot.

## CHAPITRE III

### Recherche de l'adsorption de l'anion des sels précédemment considérés.

Pour chaque série des expériences précédemment décrites, nous avons toujours vérifié si l'anion des sels était adsorbable par la cellulose dans les conditions établies. Ces expériences furent faites dans des domaines très étendus de pH, par dosages potentiométriques pour l'ion  $\text{Cl}^-$ , ou dosages chimiques micrométriques de l'acidité dans tous les autres cas.

#### I. — DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES

*Exemples pris sur la courbe A de  $\text{Cl}^2\text{Pb}$  pur.* On a dosé l'ion  $\text{Cl}^-$  dans les bains d'adsorption après équilibre, en le saturant avec une liqueur de nitrate d'argent N/10 titrée elle-même potentiométriquement. On avait filtré auparavant sur coton de verre, afin d'éviter que des fibres en suspension n'adsorbent de l'argent pendant le dosage.

Voici quelques courbes de titrage (fig. 4) : les voltages sont portés en fonction du nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent ; on compare une courbe témoin correspondant à la concentration initiale du bain d'adsorption, à une courbe  $x$  correspondant à la liqueur après adsorption. Dans tous les cas, ces couples de courbes donnent même point d'inflexion, à  $0,05 \text{ cm}^3$  près au maximum (la burette micrométrique permet la lecture du  $1/100$  de  $\text{cm}^3$ ) :



## II. — DOSAGES CHIMIQUES

Toujours à la microburette ( $\text{cm}^3/100$ ) nous avons dosé l'acidité totale des bains, avec une soude M/13 environ, et les chlorures avec du nitrate d'argent N/10.

Pour différentes concentrations de chlorures nous avons étendu les essais de  $\text{pH} = 4,8$  à 1,2 et au-dessous, faisant une dizaine de dosages comparatifs, avant et après adsorption, aux différents pH, et pour chaque point de concentration. Nous ne citerons pas ces chiffres car les dosages sont toujours exactement concordants avant et après. (Dans certains cas de pH peu acides, trouvant nos chiffres en centimètres cubes de soude trop faibles pour être probants, nous avons fait des vérifications en la diluant 10 fois, puis 100 ; la concordance était aussi exacte : ayant primitivement trouvé 0,1  $\text{cm}^3$  de soude avant comme après, nous avons obtenu 1,2 et 11,7, avec des sodes diluées 10 fois et 100 fois, avec la même concordance avant et après adsorption).

Il ressort de ces mesures que nous n'avons jamais pu déceler aucune adsorption de l'anion. En tout cas, l'anion ne participe pas à l'adsorption en même temps que le cation ; il n'y a donc pas d'adsorption saline, et le cation seul est adsorbé sous une forme ou une autre dans une certaine région du pH. Si d'autre part l'adsorption de l'anion demeure a priori possible dans une zone de pH inférieure au seuil d'adsorption du cation, elle doit en même temps en être assez éloignée pour qu'on ne puisse l'atteindre avec l'adsorbant cellulose ; celle-ci est en effet nettement altérée dans une région aussi acide.

---

## CHAPITRE IV

### Variations du gonflement en eau de la cellulose en fonction du pH.

#### I. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Par des mesures électriques de conductivité, nous avons cherché de quelle manière du coton, plongé dans une solution tampon très diluée, et composée d'ions peu adsorbables par la cellulose, provoquait une variation de la résistance. Dans ce but, nous avons mesuré la conductivité de ces solutions, d'abord seules, puis en présence d'un poids constant de coton purifié par lavages et placé dans une position déterminée entre deux électrodes fixes de platine. La variation de résistance du système a été étudiée en fonction du pH sur une gamme s'étendant de 1,4 à 8,9. Nous avons ainsi observé une augmentation de résistance en présence du coton, augmentation qui n'est pas la même pour toutes les valeurs du pH, pour des conditions identiques de volume du liquide, de poids de coton, et autant que possible de conductivité initiale du liquide tampon seul (ou de sa concentration). Nous avons trouvé un maximum dans cette courbe de la variation de résistance en fonction du pH, maximum se plaçant à une valeur intermédiaire entre pH 2,4 et 2,8. Cette valeur s'accorde avec celle du seuil d'adsorption, précédemment déduite de nos expériences quantitatives sur l'adsorption des cations métalliques.

Le tableau suivant illustre nos mesures. Nous avons exprimé pour chaque pH l'accroissement relatif de la résis-

tance initiale  $R_1$ , par le rapport de la résistance  $R_2$ , en présence de cellulose, à  $R_1$ .

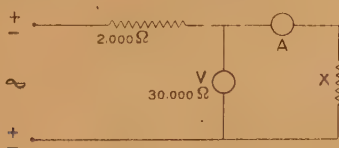
|             |      |      |      |      |      |      |     |      |      |       |
|-------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-------|
| pH . .      | 1,4  | 1,6  | 2,4  | 2,6  | 2,8  | 3,0  | 3,2 | 3,6  | 6,8  | 8,9   |
| $R_2/R_1$ . | 1,56 | 1,68 | 1,71 | 1,83 | 1,82 | 1,48 | 1,5 | 1,48 | 1,53 | 1,51  |
| $r_2/R_1$ . | 1,03 |      |      | 1,20 | 1,19 |      |     |      | 1,03 | 1,016 |

Le rapport  $r_2/R_1$  exprime la variation de résistance du liquide ayant baigné la cellulose ; c'est seulement dans la région de pH voisine de celle du maximum précédent, qu'on a pu déceler une augmentation nette de cette grandeur. Aux pH suffisamment éloignés de cette région, l'augmentation est inappréciable. L'étude de cette grandeur permet de tirer des conclusions sur l'appauvrissement éventuel du liquide tampon en ions électrolytes, ou sa variation de concentration due à l'absorption d'eau par la cellulose.

## II. — SCHÉMA DE L'APPAREIL ET DU MONTAGE ÉTABLIS PAR NOUS POUR LA MESURE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES

Nous avons employé un courant alternatif de quelques milliampères sous une tension de 110 volts.

Le schéma du circuit électrique est le suivant :



X = résistance étudiée du liquide, en présence ou non de coton.

A = milliampèremètre.

V = voltmètre.

Les mesures de conductibilité furent faites au moyen d'un milliampèremètre et d'un voltmètre Chauvin et Arnoux, montés avec cadrans de 15 cm. de diamètre, et à redresseur à cuproxyde (Cu-CuO) de la Westinghouse Co.

Le milliampèremètre présente trois échelles linéaires de sensibilité :

l'une de 50 milliampères pour toute la déviation,

l'autre de 10 milliampères pour toute la déviation,

l'autre de 2 milliampères pour toute la déviation.

La résistance du voltmètre est de 30 000 ohms.

La sensibilité des mesures effectuées avec ces deux appareils est de :

$1/150 \text{ V} + 1/200 \text{ mA}$  soit :

$1/150 + 1/200 = 12/1\,000$  soit 1,2 o/o.

Le liquide de résistance X est placé dans un tube en verre (fig. 5) de large section, séparable en son milieu (pour ménager une introduction facile du coton) par une embouchure rodée ; en ses deux extrémités, il est muni de bouchons de verre rodé, dans lesquels ont été soudées les électrodes de platine. Cette disposition permet le nettoyage facile de l'appareil et des électrodes. Les électrodes sont en forme de disques, soudés en leur centre à un fil perpendiculaire au plan du disque (soudures électriques).



Fig. 5. — Les parties hachurées représentent des rodages.  
Les électrodes sont vues de profil.

La longueur du tube = 21,05 cm., la section = 2 cm<sup>2</sup>, le volume d'électrode à électrode = 42,1 cm<sup>3</sup>. Les électrodes ont été taillées de façon à épouser le plus possible la forme du tube.

### III. — TECHNIQUE

Le coton est lavé jusqu'à conductivité négligeable des eaux de lavage, du même ordre que celle de l'eau distillée que

nous avons toujours vérifiée. Le coton est séché à l'étuve à 60°. On l'introduit par très petites quantités à la fois dans le tube, de façon à assurer un mouillage complet et à chasser les bulles d'air.

*Liquides-tampons* : Nous avons employé les solutions tamponnées indiquées par Clark et Lübs (91) constituées par le mélange en proportions variables de :

chlorure de potassium M/5 et d'acide chlorhydrique M/5,  
ou de phtalate acide de potassium M/5 et d'acide chlorhydrique M/5,

ou de phtalate acide de potassium M/5 et de soude M/5,

ou de phosphate acide de potassium M/5 et de soude M/5.

Le pH de ces solutions peut varier selon la composition du mélange, de 1,2 à 8.

Pour les pH inférieurs à 3, nous avons employé l'acide chlorhydrique dilué pur.

Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des résistances  $R_1$  et  $R_2$  :

| pH  | Nature<br>des<br>tampons | Ordre de grandeur<br>des résistances<br>en $\Omega$ |
|-----|--------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1,4 | ClH                      | 600                                                 |
| 1,6 | KCl-ClH                  | 860                                                 |
| 2,4 | phtalate-ClH             | 2 500                                               |
| 2,6 | phtalate-ClH             | 4 500                                               |
| 2,8 | phtalate-[ClH]           | [5 200] 10 250                                      |
| 3,0 | phtalate-ClH             | 11 000                                              |
| 3,2 | phtalate-ClH             | 37 000                                              |
| 3,6 | phtalate-ClH             | 58 000                                              |
| 6,8 | phtalate-NaOH            | 52 000                                              |
| 8,9 | phtalate-NaOH            | 30 000                                              |

On a fait deux expériences à pH 2,8 avec l'acide chlorhydrique seul ou le phtalate et l'acide d'où les deux ordres de grandeur pour  $\Omega$ . On a trouvé les mêmes résultats pour les deux, donc la nature du tampon ne joue pas.

Les liquides tampons ne peuvent être utilisés qu'une seule fois.

Notons que, pour les mesures de résistance des liquides après leur contact avec le coton, si on exprime le coton pour se servir du liquide l'ayant gonflé, après le passage du courant, ou si on décante le liquide qui a séjourné sur le poids voulu de coton, mais sans passage de courant, on retrouve exactement les mêmes valeurs.

*Temps* : Le temps semble sans influence sur les résultats : c'est ainsi que la cellulose laissée en contact 10 minutes ou 3 jours, adsorbe les mêmes quantités. Nous avons évidemment vérifié toutes les valeurs intermédiaires de durée de l'équilibre d'adsorption.

Pour la mesure des pH, on s'est servi du système colorimétrique capillaire B. D. H.

#### IV. — DÉTAIL D'UNE EXPÉRIENCE

*Exemple pris à pH = 6,8, tampon = phtalate acide de K + NaOH :*

|                                                      | V   | mA   | $\Omega$       |
|------------------------------------------------------|-----|------|----------------|
| Liquide seul . . . . .                               | 107 | 2,6  | 41 150         |
| 2 <sup>e</sup> expérience . . . . .                  | 105 | 2,5  | 42 000         |
| Moyenne. . . . .                                     |     |      | 41 575 — $R_1$ |
| Liquide + 5 g. coton. . . . .                        | 107 | 1,95 | 54 870         |
| 2 <sup>e</sup> expérience . . . . .                  | 106 | 1,92 | 55 200         |
| Moyenne. . . . .                                     |     |      | 55 035         |
| Liquide + 10 g. coton . . . . .                      | 107 | 1,68 | 63 690 — $R_2$ |
| Liquide après contact sur<br>5 g. de coton . . . . . | 106 | 2,5  | 42 400 — $r_2$ |

Pour 10 g. de coton,  $R_2/R_1 = 1,53$ .

Pour le liquide après passage sur 5 g. de coton,  $r_2/R_1 = 1,03$ .

*Autre exemple* choisi pour montrer que l'augmentation de résistance du liquide + coton en fonction de quantités croissantes de coton, se fait linéairement :

pH = 2,8 tampon : ClH — phtalate.

|                             | V  | mA   | $\Omega$      |
|-----------------------------|----|------|---------------|
| Liquide seul. . . . .       | 78 | 15,5 | 5 030 — $R_1$ |
| Liquide + 1,997 g. coton .  | 80 | 13,8 | 5 790         |
| Liquide + 3,997 g. coton .  | 83 | 12,7 | 6 530         |
| Liquide + 6,001 g. coton .  | 85 | 12   | 7 080         |
| Liquide + 8,001 g. coton .  | 86 | 10,7 | 8 030         |
| Liquide + 10,003 g. coton . | 89 | 9,7  | 9 170 — $R_2$ |

Pour 10 g. de coton,  $R_2/R_1 = 1,82$ .

Courbe : on porte en ordonnée  $R_2/R_1$  pour chaque poids de coton, en abscisse, les poids correspondants de coton.

## V. — INTERPRÉTATION

Nous constatons deux faits : d'une part, l'invariance de la résistance du liquide ayant baigné la cellulose, sauf dans une certaine région de pH ; d'autre part, l'augmentation sur toute la gamme de pH, de la résistance du liquide en présence de cellulose, avec un maximum dans la même région de pH.

Il y a un rapport évident entre ces deux phénomènes qui se recoupent en quelque sorte, au même pH, et on ne peut interpréter l'un sans l'autre.

Il existe d'une part l'adsorption très faible par la cellulose (dans ces conditions d'expériences) de cations ou d'anions, et d'autre part son gonflement par des molécules d'eau. Ces deux phénomènes distincts pourront être considérés séparément grâce à leur discrimination par ces deux séries d'expériences.

Nous interpréterons la variation positive à un certain pH critique, de la résistance du liquide-tampon après contact avec la cellulose, comme correspondant à un gonflement minimum de celle-ci en eau.

Ce pH concorde avec celui du seuil d'adsorption vis-à-vis des cations, et nous avons vu, que si les anions sont adsor-

lables, ce ne peut être que dans une région de pH fort inférieure et éloignée : ce même point sera donc aussi un point d'adsorption minimum de cations ou d'anions.

En fait, la cellulose a peu d'affinité pour les cations alcalins et légers des sels-tampons dont nous nous sommes servis (chlorures et phtalates de sodium et de potassium) ; quant à l'anion Cl, tout au moins, nous avons montré qu'il n'est pas adsorbé.

En somme, de part et d'autre du pH critique, effet simple (cation ou anion) et faible. Au pH critique même, effet encore plus faible mais double (cation et anion). Le résultat sera à peu près le même et la courbe correspondant à l'adsorption seule devrait être plate.

Par conséquent, la variation positive à un certain pH, de la résistance du liquide-tampon après contact avec la cellulose, correspond à l'accroissement de résistance, décelé au même point en présence de cellulose. Ce pH étant un point de gonflement minimum pour celle-ci, de part et d'autre, la cellulose retient de l'eau et adsorbe une quantité très faible de cation ou d'anion ; d'où appauvrissement du liquide en ions électrolytes et en molécules d'eau, c'est-à-dire résistance inchangée. Au contraire au pH critique même, la cellulose adsorbe en quantités encore plus faibles mais qui s'ajoutent, un peu d'anion et un peu de cation à l'exclusion d'eau, d'où appauvrissement du liquide en électrolyte seulement et résistance accrue.

(Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration initiale est forcément plus élevée dans la région voisine de ce pH critique très acide, et qu'il y est double (adsorption de l'anion et du cation) ; il ne doit donc pas être comparé à celui aux pH plus élevés, où la concentration est plus faible et où il se rapporte au cation seulement).

Pour notre première série de chiffres, de part et d'autre du maximum, l'accroissement de résistance en présence de cellulose provient de la diminution de volume du liquide

conducteur, dont une partie est chassée par le coton. De nombreuses expériences faites sur toute la gamme de pH montrent en effet que l'augmentation de résistance en fonction de quantités croissantes de coton, est une droite. Donc des quantités croissantes de coton diminuent le volume de façon régulière.

---

## CHAPITRE V

### Adsorption et gonflement de l' $\alpha$ cellulose en fonction du pH.

#### I. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La même méthode de mesure des conductibilités électriques a été appliquée à l' $\alpha$  cellulose de deux provenances (bois et coton), sur la définition de laquelle nous reviendrons plus loin (p. 67). Nous nous sommes bornés ici à étudier la résistance de solutions tampons très diluées, avant et après passage sur un poids constant d' $\alpha$  cellulose soigneusement purifiée au préalable.

Des mesures de pH ont été effectuées simultanément pour en déceler les variations éventuelles.

Voici deux tableaux des chiffres trouvés, se rapportant pour l'un, I, à l' $\alpha$  cellulose extraite d'une pâte à papier Voiron (sapin de Scandinavie) blanchie au bisulfite, pour l'autre, II, à l' $\alpha$  cellulose extraite du coton hydrophile chirurgical.

Nous indiquons d'abord le pH initial ;  $\Delta$  pH représente la diminution du pH,  $r_2/R_1$  représente la variation de résistance, positive, du liquide après son passage sur l' $\alpha$  cellulose ; puis nous indiquons l'ordre de grandeur des résistances des solutions, et on peut voir que nous nous sommes efforcés, par un ajustement convenable des concentrations, de faire des recoupements destinés à montrer que cet ordre de grandeur est sans influence sur le phénomène.

TABLEAU I

| pH initial | $\Delta$ pH | $r_2/R_1$ | Ordre<br>de grandeur<br>des résistances<br>en $\Omega$ | Nature<br>du tampon |
|------------|-------------|-----------|--------------------------------------------------------|---------------------|
| 1,4        | 0           | 1,03      | 570                                                    | ClH                 |
| 1,8        | 0           | 1,0       | 1 000                                                  | ClH                 |
| 2,8        | 0           | 1,06      | 10 000                                                 | ClH-phtal.          |
| 3,2        | 0           | 1,0       | 30 600                                                 | ClH-phtal.          |
| 4,2        | 0           | 1,0       | 41 600                                                 | NaOH-phtal.         |
| 4,4        | 0           | 1,0       | 13 600                                                 | NaOH-phtal.         |
| 4,7        | 0,3         | 1,07      | 20 900                                                 | NaOH-phtal.         |
| 5,0        | 0,3         | 1,08      | 21 300                                                 | NaOH-phtal.         |
| 5,4        | 0,8         | 1,12      | 26 600                                                 | NaOH-phtal.         |
| 5,6        | 0,8         | 1,23      | 58 700                                                 | NaOH-phtal.         |
| 7,2        | 1,0         | 1,63      | 68 000                                                 | NaOH-phosph.        |

TABLEAU II

| pH initial | $\Delta$ pH | $r_2/R_1$ | Ordre<br>de grandeur<br>des résistances<br>en $\Omega$ | Nature<br>du tampon |
|------------|-------------|-----------|--------------------------------------------------------|---------------------|
| 2,8        | 0           | 1,04      | 10 000                                                 | ClH-phtal.          |
| 4,4        | 0           | 1,06      | 30 500                                                 | NaOH-phtal.         |
| 4,6        | 0,3         | 1,08      | 28 400                                                 | NaOH-phtal.         |
| 4,8        | 0,3         | 1,11      | 27 600                                                 | NaOH-phtal.         |
| 6,0        | 1,2         | 1,23      | 26 600                                                 | NaOH-phosph.        |

## II. — TECHNIQUE

Etant donné la nécessité de filtrer les liquides (sur verre fritté d'Iéna) pour la mesure de  $r_2$ , on a également filtré les liquides tampons avant de mesurer leur pH initial, pour le cas où le verre d'Iéna déchargerait un tant soit peu, ce qui fausserait les mesures de pH. Donc tous les pH donnés s'entendent toujours pour liquides filtrés.

Nous avons extrait l' $\alpha$  cellulose selon les méthodes classiques (92, 93) : la pâte de bois ou le coton sont additionnés de dix fois leur poids d'une solution de soude à 17,5 o/o et triturés pendant 1/2 heure ; on filtre sur filtre en verre fritté et à la trompe à eau, puis on lave. Le lavage est délicat

on fait passer au début un peu d'acide acétique très dilué, puis on lavera (parfois 48 heures) jusqu'à ce que les eaux de lavage présentent une conductibilité nulle et un pH égal à 7,2. Enfin l' $\alpha$  cellulose est séchée à l'étuve à 85° jusqu'à poids constant pour cette température. Nous avons observé que la cellulose  $\alpha$  supportait impunément cette température, alors que pour la cellulose entière, on ne peut dépasser 60° sans la voir s'altérer.

### III. — INTERPRÉTATION

Les  $\alpha$  celluloses d'origines différentes présentent toutes deux un même seuil d'adsorption à pH 4,5 environ. Pour les valeurs supérieures du pH, l'accroissement relatif de la résistance initiale  $R_i$ , après passage sur l' $\alpha$  cellulose, augmente brusquement. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution très nette du pH. D'autre part et d'après ces chiffres, il ne semble pas que l' $\alpha$  cellulose présente un gonflement en eau variable avec le pH, ce qui est assez normal, étant donné le traitement énergétique qu'il faut faire subir à la cellulose entière, pour la fractionner.

Les chiffres régulièrement croissants à partir de pH 4,5, avec augmentation simultanée de l'acidité à partir de ce point, correspondent à une adsorption pure et simple et ce pH critique représente le seuil d'adsorption pour l' $\alpha$  cellulose provenant du bois ou du coton.

Nous avons vérifié que la variation de résistance en présence de l' $\alpha$  cellulose s'exprime par des chiffres correspondants, plus élevés et croissants à partir du même pH.

### IV. — CELLULOSES $\alpha$ , $\beta$ ET $\gamma$

Ouvrons ici une parenthèse pour citer quelques essais que nous avons tentés, en vue d'améliorer la séparation des celluloses  $\alpha$  d'une part,  $\beta$  et  $\gamma$  de l'autre, et de vérifier quali-

tativement le rôle joué par les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  au cours de l'adsorption.

Tout d'abord qu'est-ce que les celluloses  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ?

Leur définition est fort arbitraire. La cellulose est partiellement soluble dans les solutions alcalines diluées froides. La quantité dissoute varie suivant l'origine de la cellulose ou le traitement préalable subi par l'échantillon considéré. L' $\alpha$  est la partie insoluble, assez semblable à la cellulose du coton. Les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  correspondent à la partie soluble, d'où elles seront ultérieurement reprécipitables.

L' $\alpha$  cellulose, résistante aux alcalis dilués et froids, sert de critère pour qualifier une substance cellulosique au point de vue économique (moins de perte pendant la mercerisation, première étape de la fabrication de la viscose, par exemple) et technique (résistance d'un produit fini, car un taux élevé d' $\alpha$  signifie que ce produit a été peu dégradé).

Il semble que les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  se forment aux dépens de l' $\alpha$  au cours des différents traitements préalables, en particulier celui au chlore. En général, un traitement préalable énergique, physique ou chimique, diminue le taux d' $\alpha$  et augmente celui de  $\beta$  et de  $\gamma$ .

En particulier la chloruration abaisse le taux d' $\alpha$  mais sans changer la quantité totale de cellulose, ce qui prouve bien que les quantités de  $\beta$  et de  $\gamma$  augmentent aux dépens de l' $\alpha$ . Elles ne semblent alors différer que par un état physique de condensation ; les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  dérivent pour une partie de la cellulose originale, mais elles n'en font pas nécessairement partie, et leur formation ultime dépend de l'état physique de condensation de l'échantillon original.

Le coton, presque uniquement constitué d' $\alpha$  cellulose, donne peu de  $\beta$  et pas de  $\gamma$ , alors que la cellulose du bois ne contient que 60 à 80 o/o d' $\alpha$ . Mais l' $\alpha$  cellulose extraite du bois ou du coton a des propriétés identiques d'hydrolyse, d'acétolyse, de nitration, de rotation spécifique dans les solutions de cuivre ammoniacal, etc.

La cellulose  $\beta$  est précipitable, par acidification, de la solution alcaline de la cellulose et on exprime souvent la  $\gamma$  cellulose comme représentant la différence entre la cellulose totale et la somme des variétés  $\alpha$  et  $\beta$ . Mais la distinction entre la  $\beta$  et la  $\gamma$  est si peu nette que l'on peut presque indéfiniment faire reprécipiter de la  $\beta$  à partir de la solution alcaline, soit en la concentrant, soit même en l'abandonnant à elle-même.

Certains auteurs (94, 95) assimilent en outre aux celluloses  $\beta$  et  $\gamma$ , les héli-celluloses, dont le terme fut introduit par Schulze (1890); ce nom collectif sert à désigner des substances accompagnant la cellulose en quantités variables avec le type de matière fibreuse naturelle, extraites aux solutions alcalines diluées et essentiellement hydrolysables. Schulze ne désignait par héli-celluloses que les pentosanes et hexosanes; mais, depuis, certains auteurs (95) y voient encore des matières de nature polyuronique; acides uroniques (glucoroniques, galacturoniques, mannuroniques), pectines, gommés. Ces termes intermédiaires entre la cellulose et les polysaccharides moins condensés, (tels que les hexosanes et les pentosanes), apparaissent au cours de la formation de la cellulose; son évolution lente passerait par ces produits intermédiaires qui ont un autre état colloïdochimique et d'autres propriétés de gonflement.

D'autres, enfin (96), voient les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  comme constituées en proportions différentes par un mélange non homogène, d'oxy-cellulose et d'héli-celluloses, la  $\beta$  renfermant plus d'oxy-cellulose et la  $\gamma$  plus d'héli-celluloses.

Pour nous ces héli-celluloses s'ajouteraient selon la purification préalable plus ou moins complète, à la partie provenant du polysaccharide, donnant les mêmes sucres par hydrolyse, cellulose dégradée, ou dépolymérisée ou moins condensée, formée dans la  $\beta$  et la  $\gamma$  au dépens de l' $\alpha$ ; la  $\gamma$  serait formée des mêmes constituants que la  $\beta$  mais en proportions différentes et dans un état plus dégradé.

V. — L'ALCOOL ÉTHYLIQUE PRÉCONISÉ PAR NOUS  
COMME AGENT DE PRÉCIPITATION DE LA  $\beta$  CELLULOSE

L'agent de précipitation acide généralement préconisé pour précipiter la  $\beta$  de la solution alcaline, est l'acide acétique glacial. Puis, comme nous l'avons dit, la  $\gamma$  est calculable par différence. Mais en vue d'essais de fractionnement, au reste peu concluants, soit de la  $\beta$  et de la  $\gamma$ , soit de leurs divers constituants précédemment indiqués, d'autres agents de précipitation ont été essayés : ce sont le plus souvent l'acide acétique et l'alcool éthylique, soit simultanément, soit successivement (96, 97, 98) ou encore l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique ou des sels métalliques, comme le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium (98) ou l'acide carbonique à saturation (99).

Nous avons aussi tenté des essais systématiques et comparatifs de ces réactifs et de quelques autres, dont voici les résultats succinctement exprimés :

Nous avons choisi la pâte de bois (voir caractéristiques, p. 52) comme matière première, car elle fournit un pourcentage relativement élevé de  $\beta$  et de  $\gamma$  celluloses. Les termes comparatifs, appliqués aux précipités obtenus, s'entendent par rapport au précipité classique à l'acide acétique glacial, blanc, ténu et fort difficile à filtrer. Nous avons remplacé l'acide acétique par :

$\text{SO}^2$  : donne un précipité floconneux moins dispersé.

$\text{CO}^2$  : donne un précipité très fin et léger, plus granuleux, mais la précipitation est encore moins quantitative.

$\text{C}^2\text{O}^4\text{NaH}$  ou  $\text{C}^2\text{O}^4\text{NH}^4\text{H}$  à 5 o/o : ne donne pas de précipité.

$\text{PO}^4\text{NaH}$  ou  $\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}$  (solutions à 5 o/o) : donne un précipité plus abondant.

$\text{PO}^4\text{H}^3$  : donne un précipité restant en suspension.

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$  + alcool absolu, ou alcool absolu seul en excès, ou alcool ajouté dans la proportion de 1/3 au volume de solu-

tion sodique : donne un précipité blanc, floconneux, plus dense, se décantant beaucoup mieux et vite ; la réaction est immédiate.

Nous avons alors conclu que nous précipitions ainsi par l'alcool éthylique une plus grande fraction de la solution alcaline, que nous appellerons quand même  $\beta$  cellulose ; la  $\gamma$  cellulose qui subsiste en solution, mal définie et généralement mesurée par différence ou considérée comme reste, est ainsi diminuée.

#### VI. — TECHNIQUE DE LA PRÉPARATION DE LA $\beta$ CELLULOSE « ALCOOLIQUE »

De la pâte à papier, déchiquetée pour l'homogénéiser, est soumise, à la température ambiante, à dix fois son poids d'une solution de soude à 17,5 o/o. On avait auparavant décarbonaté la soude au moyen d'une petite quantité d'une solution saturée de chaux (filtration après 24 heures). La cellulose est laissée en contact avec la soude, 1 heure au maximum, pendant laquelle un courant d'air passant sur un flacon laveur à potasse, chasse l'anhydride carbonique de l'air de l'appareillage. Au bout d'une heure, on ajoute le même poids d'eau distillée bouillie, que de solution sodique, et on filtre sur verre fritté d'Iéna, en recouvrant d'une cloche (fig. 6) pour atténuer la carbonatation de l'air. Au filtrat alcalin, on ajoute alors le 1/3 de son volume d'alcool absolu. La  $\beta$  cellulose se sépare en gros flocons blancs, d'une eau-mère très jaune. On laisse déposer pendant 12 heures, on décante, et on rajoute un peu d'alcool ; puis on fait encore, pour laver les flocons, plus rapidement que la première fois, deux décantations successives. Dès la deuxième, l'eau-mère est incolore. C'est évidemment la première eau-mère qui contient la  $\gamma$  cellulose.

On éliminera alors, par dialyse, la soude qui souille encore la cellulose  $\beta$ , mais on aura soin d'ajouter de petites

quantités d'alcool éthylique à l'eau pure de la cuve du dialyseur chaque fois qu'on la change, afin d'éviter que la soude qui y passe ne redissolve la cellulose, et quelques centimètres cubes d'acide acétique dilué (5 o/o) afin d'éliminer plus rapidement cette soude. On termine avec l'alcool seul, dans l'eau, et on conserve le précipité dans de l'alcool, dont il se sépare parfaitement en une masse homogène, blanche et de surface très lisse (aspect de cire blanche).

On avait poursuivi la dialyse jusqu'à neutralité de l'eau-mère, et suivi les progrès de la purification par pesées des résidus secs d'échantillons prélevés sur cette eau-mère. On voyait ainsi le poids de l'extrait sec passer de 16 mg. à 1 ou 2 mg. après la purification.

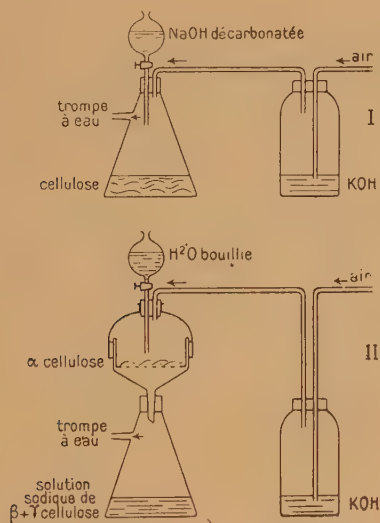


Fig. 6. — Appareillage pour la préparation de la  $\beta$  cellulose « alcoolique ».

*Résumé des opérations :*

- I : Préparation de la solution sodique.
- II : Lavage de l' $\alpha$  cellulose.
- III : Précipitation de la  $\beta$  cellulose par l'alcool.
- IV : Purification par dialyse.

*Essais qualitatifs d'adsorption* : Nous avons procédé à des essais avec le nitrate de plomb alcalinisé dans les mêmes conditions que pour la courbe (voir p. 37). Les résultats positifs montrent que cette portion de la cellulose présente un degré de gonflement et des capacités d'adsorption beaucoup plus considérables que l' $\alpha$  cellulose ou la cellulose entière (avec toutefois un équilibre d'adsorption plus long à atteindre, de l'ordre de plusieurs jours). Malheureusement des mesures quantitatives sont pratiquement irréalisables, étant donné les difficultés de filtration ou d'isolement à l'état sec. Après différents essais, nous avons fini par adopter le processus suivant : on faisait un prélèvement d'un volume connu d'une suspension aqueuse de cellulose, suspension aussi homogène que possible qui servait au bain d'adsorption, pendant qu'un volume identique était desséché à poids constant (à l'étuve à 80° ou au dessiccateur à P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>). A noter que la matière qui se racornissait et durcissait en se desséchant, gonflait à nouveau si on la traitait à l'eau froide et y reprenait son aspect de cire blanche.

*Essais d'identification de la  $\beta$  cellulose précipitée par l'acide acétique glacial avec celle précipitée par l'alcool éthylique* : ces essais furent infructueux, la méthode gravimétrique étant douteuse (pertes inévitables) la méthode volumétrique d'oxydation (100) rendue impossible par les traces d'alcool, et les mesures du pouvoir rotatoire des solutions, peu concluantes (réactif de Schweitzer, polarimètre Laurent, projecteur de 500 watts).

---

## CHAPITRE VI

### Etude de la variation du pH au cours des phénomènes d'adsorption et de gonflement.

Dans l'étude exposée page 37 de l'adsorption sur coton de solutions diluées de cations métalliques à pH initial constant et concentration variable, nous avons toujours observé, pour les liquides non tamponnés, une baisse importante du pH en fin d'équilibre.

Voici les résultats de mesures de  $\Delta$  pH faites dans les cas (pp. 37, 38, 39) du chlorure de plomb et du nitrate de thallium purs, dilués, après équilibre d'adsorption (mesures potentiométriques, électrode à quinhydrone, première décimale exacte). L'acidité croît toujours. Etant donné le degré de précision donné par l'appareil, nous n'avons porté que la première décimale dans les valeurs de pH.

| $c =$ g. de Pb/l.<br>de la liqueur<br>initiale | pH avant<br>équilibre | pH après<br>équilibre | $\Delta$ pH |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 0,03                                           | 5,2                   | 4,3                   | 0,9         |
| 0,09                                           | 5,2                   | 4,4                   | 0,8         |
| 0,10                                           | 5,2                   | 4,3                   | 0,9         |
| 0,11                                           | 5,2                   | 3,9                   | 1,3         |
| 0,18                                           | 5,6                   | 3,7                   | 1,9         |
| 0,19                                           | 4,8                   | 4,1                   | 0,7         |
| 0,22                                           | 5,2                   | 3,8                   | 1,4         |

| $c =$ g. de TI/l.<br>de la liqueur<br>initiale | pH avant<br>équilibre | pH après<br>équilibre | $\Delta$ pH |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 0,5                                            | 7,5                   | 6,4                   | 1,1         |
| 1                                              | 8,2                   | 6,6                   | 1,6         |
| 2                                              | 8,4                   | 7,3                   | 1,1         |
| 4                                              | 9,4                   | 8,2                   | 0,8         |

Nous avons vu d'autre part, au cours de l'étude de l'adsorption en fonction du pH sur  $\alpha$  cellulose (voir p. 64), que l'accroissement de la résistance du liquide après passage sur l'adsorbant, s'accompagnait d'une baisse très nette du pH initial, pour les valeurs supérieures à celle du seuil d'adsorption (4,5 pour l' $\alpha$  cellulose du bois et du coton). Rappelons les chiffres trouvés (méthode colorimétrique de mesure du pH, système comparatif capillaire B. D. H. première décimale exacte) :

Pour l' $\alpha$  cellulose du bois :

$R_1$  = résistance initiale en  $\Omega$  du liquide correspondant à sa concentration en sels tampons.

| $R_1$  | pH initial | pH final | $\Delta$ pH |
|--------|------------|----------|-------------|
| 13 600 | 4,4        | 4,4      | 0           |
| 20 200 | 4,7        | 4,4      | 0,3         |
| 20 400 | 5,0        | 4,7      | 0,3         |
| 25 000 | 5,4        | 4,6      | 0,8         |
| 52 500 | 5,6        | 4,8      | 0,8         |
| 50 000 | 7,2        | 6,2      | 1,0         |

Pour l' $\alpha$  cellulose du coton :

| $R_1$  | pH initial | pH final | $\Delta$ pH |
|--------|------------|----------|-------------|
| 29 600 | 4,4        | 4,4      | 0           |
| 27 200 | 4,6        | 4,3      | 0,3         |
| 26 100 | 4,8        | 4,5      | 0,3         |
| 23 900 | 6,0        | 4,8      | 1,2         |

Pour les pH initiaux inférieurs au pH du seuil d'adsorption, la variation du pH était rigoureusement nulle.

Nous avons encore vérifié quelques points très distants au cours d'expériences semblables sur l'adsorption et le gonflement du coton en fonction du pH initial (voir p. 56) et nous

avons trouvé une variation nulle du pH au point de gonflement minimum (pH 2,6) et une très forte baisse du pH aux points supérieurs où les capacités de gonflement et d'adsorption de la cellulose semblent élevées (pH 6,2).

Tous ces résultats nous semblent cohérents et concordent à prouver la rétention *d'hydroxyde* : qu'il y ait simultanément gonflement en eau de la cellulose (entière) et adsorption d'ions électrolytes (cations) (p. 61) prouve une adsorption sous la forme d'hydrate métallique. La variation nulle du pH initial au point de gonflement minimum, son abaissement aux points de gonflement et d'adsorption notoires, confirment cette hypothèse.

D'autre part, au cours de l'adsorption, toujours par la cellulose entière (coton) de solutions diluées de concentrations variables, non tamponnées, l'augmentation de l'acidité, pour *tous* les points de concentrations de la courbe, après équilibre d'adsorption, positive ou non, font présumer que le métal retourne à l'état d'hydroxyde et est retenu sous cette forme, puisque nous avons montré par ailleurs que l'anion ne participait pas à l'adsorption. Cependant l'on pourrait encore rendre compte de ce dernier fait, par un mécanisme *d'adsorption d'échange*, selon le schéma :



(Soulignons en passant que l'abaissement du pH même aux points d'adsorption *apparemment* négative ou nulle, est un argument de plus à l'appui de l'adsorption préférentielle du solvant, à certaines concentrations ; nous reviendrons sur cette idée au chapitre suivant de conclusion).

Enfin, l' $\alpha$  cellulose adsorbe aussi sous l'une ou l'autre de ces deux formes puisque le pH baisse régulièrement en fin d'équilibre, au-dessus du seuil d'adsorption, et seulement à partir de ce point. Le phénomène est tellement net que la variation du pH semble même régulièrement croissante avec l'adsorption et que l'on pourrait presque suivre celle-ci à l'aide de celle-là (voir le tableau complet, p. 65).

## CHAPITRE VII

### Conclusions et résumé.

a) *La cellulose adsorbe les métaux lourds* : cas du plomb, du thallium (chlorures, nitrates, picrates), du cuivre (complexe cupro-ammoniacal).

Les courbes d'adsorption en fonction de la concentration et à pH initial constant, nous ont donné des courbes présentant une dépression correspondant à un minimum. Nous concluons à l'*adsorption préférentielle du solvant eau*, à partir d'une certaine concentration encore assez faible. Fait illustré par l'exemple type de la courbe I (chlorure de plomb pur, dilué, non tamponné) où l'adsorption du cation Pb *semble* décroître alors que l'augmentation de l'acidité augmente régulièrement du début à la fin (mesures potentiométriques du pH avec électrode à quinhedrone).

Nous trouvons des résultats semblables, que la liqueur adsorbée soit tamponnée ou non. Les gammes assez variées de concentrations nous donnent des courbes concaves (vers l'axe des abscisses) pour les intervalles étroits de faibles concentrations, et des courbes à maximum et minimum consécutifs se relevant ensuite (courbes en S) pour les intervalles plus étendus de concentrations plus élevées.

b) L'anion ne participe pas à l'adsorption en même temps que le cation (titrages électrométriques), donc le métal s'adsorbe sous forme de *cation*.

c) L'adsorption en fonction du pH à concentration initiale

constante met en évidence un *seuil d'adsorption* pour le coton, égal à  $pH\ 2,7$  (mesure colorimétrique du  $pH$ ).

d) L'*adsorption des solutions salines diluées et le gonflement* en eau, sont phénomènes *liés entre eux* pour la cellulose, en *fonctions du  $pH$* . Ces phénomènes se traduisent par une adsorption d'ions facilement hydrolysables (à rapprocher de l'action sélective des ions hydratables pour la gélatinisation et la solubilisation, voir p. 34) accompagnée ou suivie d'une absorption d'eau. Nous avons mis au point une méthode simple de mesure des conductibilités électriques, sensible (1,2 0/0) et rapide, pouvant servir à déceler tous changements de concentration en électrolytes parfois malaisés à doser chimiquement ou en trop faible concentration pour donner des résultats très concluants par les méthodes électrométriques classiques. Signalons l'emploi d'une méthode d'analyse de conductibilité électrique fort semblable (101) publiée après la nôtre et assurant pour le dosage de l'adsorption par la laine de solutions de NaOH de concentration du milligramme et du 1/10 de milligramme, une erreur de 1 à 10 0/0.

e) Par la même méthode, nous avons mis en évidence un *point d'hygroscopicité minimum se plaçant à  $pH\ 2,6$*  (Voir p. 56). Cette valeur en bonne concordance avec celle du seuil d'adsorption, mais légèrement inférieure, nous a fait émettre l'hypothèse d'un *point isoélectrique de cette valeur* pour la cellulose. On sait en effet (102) que des ions polyvalents, ajoutés à une liqueur qui donne à une paroi une électrisation d'un certain signe et un potentiel d'une certaine valeur, diminuent l'électrisation de la paroi, au point parfois d'en renverser le signe, cet effet étant d'autant plus sensible qu'on se trouve plus près du point de neutralité de la paroi.

Le  $pH\ 2,7$  de neutralité de la cellulose en présence du cation bivalent Pb (seuil d'adsorption) serait indicatif d'un point isoélectrique légèrement inférieur, le plomb ayant

pour effet de diminuer l'électrisation négative de la cellulose, d'autant plus fort qu'il a lieu dans le voisinage du point de neutralité de cette paroi. A pH 2,7 où l'électrisation est faible, cet effet peut atteindre le renversement du signe de la paroi. Et le point d'hygroscopicité légèrement inférieur de pH 2,6 confirme cette hypothèse.

Nous avons cité par ailleurs (voir p. 27) les expériences tentées sans succès jusqu'à présent pour mettre en évidence le point isoélectrique présumé très acide. Mais les méthodes employées d'électroosmose ou électrophorèse n'ont pas permis d'atteindre les concentrations nécessaires, sans se heurter à des difficultés insurmontables : ces pH très acides nécessitent en effet l'emploi de solutions forcément concentrées, donc très conductrices ; il faut d'autre part, pour établir le champ électrique nécessaire à ces phénomènes, un voltage assez élevé et continu ; enfin on est obligé d'employer des tubes assez étroits, le plus souvent capillaires, pour que le phénomène soit net. Dans ces conditions, les gaz d'électrolyse et les phénomènes thermiques sont tels qu'ils se superposent aux effets que l'on veut observer, et les masquent ou les faussent complètement. Nous pensons que l'emploi de notre méthode permettant l'emploi de solutions de faible concentration, donc de résistance élevée, d'un voltage alternatif et d'un appareil assez large et sans étranglement, lève ces difficultés. Dans ces conditions, une variation de la résistance est fort nette, et comme on ne mesure que le courant et le potentiel, aucun effet thermique ou autre ne peut intervenir. Enfin, la combinaison des sels tampons permet de faire varier les résistances, dans une certaine mesure, à tous les pH.

Nous avons du reste pu observer un renversement possible du signe en milieu très acide. Pour cela nous sommes servis des appareils préconisés par Glixelli (103) et Dumanski (104). Celui de Glixelli, qui n'est qu'une modifi-

cation de l'appareil de Perrin, utilise la méthode d'osmose électrique.

Celui de Dumanski (fig. 7) consiste en une cuve en verre à faces parallèles, dans lequel on suspend un fil fin de cellulose, placé entre deux électrodes non polarisables, et baignant dans une solution d'électrolyte. Le fil se déplace selon sa charge, et on l'observe au microscope pourvu d'un micromètre oculaire.

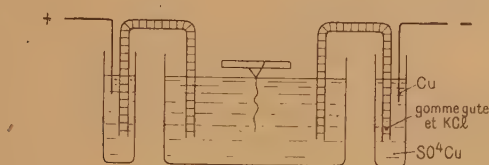


Fig. 7. — Fil = fibre de ramie blanchie fixée à une plaque en verre.

Tension = 100 V.

Distance entre électrodes = 5 cm.

Mais ces mesures sont restées qualitatives, pour les raisons énumérées plus haut. Les bulles de gaz dégagées dans un cas, les courants de convection dus à l'échauffement ou à la moindre perturbation dans l'autre, interdisaient en effet toute estimation quantitative du phénomène.

Nous pensons donc qu'à  $\text{pH} = 2,6$  et au-dessous, la cellulose neutre ou électrisée positivement, n'est plus susceptible d'adsorber les cations. Sa fonction d'acide faible est ainsi confirmée, sa fonction basique est possible, mais dans une région de  $\text{pH}$  si faible qu'alors on atteint une certaine altération de la matière.

Notre point critique de neutralité de la cellulose s'accorde du reste pour le principe, sinon pour la valeur (qui à notre connaissance n'a point encore été proposée) avec certain point « hylotrope » auquel, d'après Kanamaru (105), la cellulose s'imbibe d'une solution sans en modifier la concentration. Cet auteur trouve parmi plusieurs électrolytes étudiés, que

le chlorure d'aluminium peut faire changer le signe électrique négatif de la cellulose ; l'adsorption d'alumine ferait en même temps diminuer l'hygroscopicité qui passerait alors par un minimum pour croître à nouveau ensuite. En outre la résistance électrique passerait par un maximum. Ces trois phénomènes se produisent au même point et sont également produits par le thorium. Signalons que l'auteur avait fait subir à la cellulose un traitement préalable dans la soude à 17,5 o/o.

Nous sommes encore d'accord avec la cellulose lyophile en solution alcaline, et lyophobe en solution acide de Mark et Meyer (106).

Enfin notre hypothèse s'accorde avec le principe général que les polysaccharides privés d'électrolytes ne gonflent pas (107), le gonflement n'étant rendu possible que par double décomposition avec l'électrolyte qui les transforme en systèmes hétéropolaires. Rapprochons le cas de la cellulose de celui de la gélatine, malgré sa constitution très différente, qui est insoluble dans l'eau à son point isoélectrique d'ionisation minimum, et où elle est aussi complètement déminéralisée. C'est un fait d'expérience que la fibre cellulosique gonfle plus dans les électrolytes que dans l'eau, l'absorption plus ou moins prononcée et sélective des ions électrolytiquement dissociés, dépendant du degré de dissociation du sel et de la nature du cation. On trouve ainsi (108) qu'un peu de soude dans l'eau favorise le gonflement de la cellulose.

Si alors on la considère comme acide cellulosique, même très faible, on peut encore la faire relever de la règle générale, selon laquelle les sels alcalins d'un acide organique faible sont plus solubles dans l'eau et plus ionisés que l'acide même (exemple du rouge Congo en solution alcaline).

f) Revenons à la courbe A (p. 37) de l'adsorption du chlorure de plomb tamponné à pH 4,8, en fonction de la concentration. Elle présente un minimum pour la concentration

de  $Pb = 0,20$  g./l. Nous considérons que pour ce pH et cette concentration, il y a adsorption préférentielle d'eau. Par ailleurs, nous trouvons que l'hygroscopicité qui est minimum à pH 2,6, croît ensuite et que le seuil d'adsorption de la cellulose pour les cations polyvalents est égal à pH 2,7.

Si notre raisonnement est juste, entre une adsorption d'abord très faible en cation et une adsorption préférentielle en eau, croissante *entre pH 2,6 et 4,8*, on doit trouver une *adsorption apparente nulle* ou presque, pour cette concentration et la gamme des pH limitée par ailleurs aux valeurs inférieures par la formation d'hydrocellulose, et aux valeurs supérieures par la précipitation d'hydroxydes métalliques. Or nous l'avons entièrement vérifié par l'expérience : sur toute la gamme des pH praticable pour la cellulose et le Pb (1,2 à 6) nous avons trouvé une adsorption nulle ou indosable pour la concentration de  $c = 0,20$  g. de Pb/l. Pour  $c = 0,22$  nous trouvons une adsorption très faible à pH = 4,6.

Voici les pH essayés, la nature des tampons, et les résultats pour  $c = 0,20$  et  $c = 0,22$  :

| pH  | Tampon         | $c$ initial = 0,20<br>Pb adsorbé<br>en g. de Pb/l. | $c$ initial = 0,22<br>Pb adsorbé<br>en g. de Pb/l. |
|-----|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 2,4 | ClH            | 0                                                  | 0                                                  |
| 2,6 | ClH            | 0                                                  |                                                    |
| 2,7 | ClH            | 0                                                  |                                                    |
| 2,8 | ClH ou citrate | 0                                                  | 0                                                  |
| 3,5 | acétate        | 0                                                  |                                                    |
| 3,6 | acétate        | 0                                                  |                                                    |
| 3,8 | ClH            | 0                                                  |                                                    |
| 4,0 | acétate        | 0                                                  | 0                                                  |
| 4,2 | acétate        | 0                                                  |                                                    |
| 4,6 | ClH ou acétate | 0                                                  | 0,128                                              |
| 5,6 | acétate        | 0,1316                                             | 0,387                                              |
| 5,8 | acétate        | 0,352                                              |                                                    |

g) Toutes les mesures de la variation du pH sont concordantes : augmentation constante de l'acidité pour tous les points des courbes à concentration variable et pH initial

constant, et augmentation régulière de l'acidité à partir du seuil d'adsorption pour les courbes à pH variable et concentration initiale constante (mesures potentiométriques et colorimétriques). Comme d'autre part nous n'avons jamais pu déceler aucune adsorption de l'anion aux pH praticables pour nos expériences, nous concluons soit à l'adsorption préférentielle du cation sous forme d'hydroxyde, par la cellulose, soit à l'adsorption d'échange entre le cation métallique et les ions  $H^+$  émis par la cellulose. On ne peut distinguer avec certitude entre ces deux hypothèses.

Toutes ces conclusions se rapportent à la cellulose « entière », c'est-à-dire non dégradée ou non dépolymérisée, type coton ou pâte de bois. Passons maintenant à la fraction résistante aux alcalis dilués, appelée  $\alpha$  cellulose :

*h) Différentes  $\alpha$  celluloses* provenant du bois et du coton, *présentent un même seuil d'adsorption à pH 4,5*, valeur plus élevée que pour la cellulose « entière ». Elle a été trouvée par les mêmes méthodes d'investigation (méthode de mesure des conductibilités électriques). Ce résultat confirme l'identité des celluloses d'origines diverses dans la nature, encore contestée (109) mais généralement admise actuellement (110, 111, 112) et parfois précisément fondée sur les qualités identiques de l' $\alpha$  cellulose, quelle que soit son origine naturelle (113).

*i) S'il est vrai que la  $\beta$  et la  $\gamma$  celluloses* sont formées d'un mélange de cellulose dégradée et d'hémicellulose, nous trouvons que *l'alcool éthylique seul*, dans des conditions expérimentales convenables *isole plus complètement et plus rapidement, une fraction plus importante* de  $\beta$  que celle isolée par les méthodes classiques uniformément adoptées ou admises. Nous pensons que rien ne nous empêche d'appeler encore  $\beta$  cellulose notre produit, étant donné l'arbitraire qui règne dans la mauvaise définition de la  $\beta$  cellulose « classique » à l'acide acétique.

*j) Nous constatons alors que la cellulose « entière » a un*

seuil d'adsorption de pH plus faible (2,7) que celui de l' $\alpha$  cellulose (4,5); en d'autres termes, elle adsorbe plus tôt. Or des expériences qualitatives nous ont permis de voir que la  $\beta$  cellulose adsorbe fortement les cations considérés, aux mêmes pH que la cellulose entière, et en particulier entre pH 2,7 (seuil du coton) et pH 4,5 (seuil de l' $\alpha$ ). Nous pensons alors que la  $\beta$  et la  $\gamma$  celluloses jouent peut-être un rôle important dans l'adsorption et le gonflement de la cellulose. Il est à noter du reste qu'elles prennent un aspect de corne et une surface plus dense au séchage, que la cellulose ordinaire. Or cet effet du séchage qui augmente la cohésion se manifeste en général d'autant plus que la matière était plus hydratée ou gonflée.

Enfin s'il est vrai que les celluloses  $\beta$  et  $\gamma$  ne diffèrent de l' $\alpha$  que par un état physique de condensation, nous constatons que l' $\alpha$ , plus condensée que la cellulose entière (somme des trois espèces) présente un seuil d'adsorption plus élevé en valeurs de pH. Donc le pH du seuil d'adsorption croît avec le degré de condensation et décroît avec la dépolymérisation; ou encore la *capacité d'adsorption ainsi que le gonflement* (nous l'avons démontré) *croît avec la dépolymérisation, et décroît avec la condensation.*

En d'autres termes, la cellulose plus condensée émet des ions  $H^+$  en solution de pH plus élevé: donc son caractère acide est alors plus faible, c'est-à-dire que la réactivité diminue avec la condensation (ce qui d'ailleurs semble normal, car cette observation est assez générale en chimie).

Résumons les résultats acquis:

A) La cellulose *adsorbe les métaux lourds avec adsorption préférentielle du solvant eau* à partir d'une certaine concentration encore faible.

B) La cellulose *n'adsorbe pas les anions* aux mêmes pH que les cations ni à plus forte raison en même temps (sauf au point isoélectrique).

C) La cellulose présente un *seuil d'adsorption égal à pH 2,7*, vis-à-vis des cations lourds considérés.

D) Adsorption et *gonflement* sont liés entre eux pour la cellulose et fonctions du pH.

Il existe un *point d'hygroscopicité minimum*, concordant avec le seuil d'adsorption.

E) La fonction acide de la cellulose est confirmée, et ce pH critique est un *point isoélectrique* dans le sens de *neutralité* et d'ionisation minimum, sinon de renversement du signe (fonction basique présumée très faible se manifestant probablement à des pH très inférieurs à ce point déjà fort acide).

F) Nous concluons à l'adsorption préférentielle par la cellulose des cations lourds et hydrolysables, sous forme d'*hydroxydes* métalliques ou à l'adsorption d'*échange* entre les ions  $H^+$  émis par la cellulose, et le cation métallique.

G) *L' $\alpha$  cellulose présente un seuil d'adsorption plus élevé que la cellulose ordinaire, égal à pH 4,5, le même pour différentes origines naturelles. D'où confirmation de l'identité de la cellulose dans la nature et rôle présumé de la  $\beta$  et de la  $\gamma$  celluloses dans l'adsorption et le gonflement qui nous permet d'établir que, pour la cellulose, d'une manière générale, la dépolymérisation s'accompagne d'un degré de gonflement et d'une capacité d'adsorption, on d'une réactivité, simultanément accrus.*

---

## APPENDICE

### ADSORPTION APPARENTE ET VRAIE

On parle fréquemment d'adsorption négative pour une concentration donnée, mais ce terme semble mal choisi et incorrect, car il pourrait laisser croire que le corps dissous n'est pas adsorbé à cette concentration ; or il l'est probablement plus que pour une adsorption positive à une concentration plus faible.

On sait que l'adsorption à partir d'une solution est favorisée par la dilution. Williams fut un des premiers à supposer qu'elle puisse porter simultanément sur la substance dissoute et le solvant. Il signala un minimum dans la courbe concentration-tension, de l'interface solide-liquide (114). Il pensa que la mesure de la variation de concentration ne donne que l'adsorption *apparente*.

Le même fait fut depuis signalé par de nombreux auteurs (115, 116) qui soulignent l'erreur de méthode consistant à ne pas doser directement la substance fixée, mais à mesurer la différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre. L'erreur n'est négligeable qu'aux faibles concentrations où l'adsorption est presque la même dans les deux cas d'adsorption apparente et d'adsorption vraie du corps dissous et du solvant ; l'adsorption du solvant est alors négligeable et le volume initial de la phase liquide reste constant malgré l'adsorption (D'une manière générale, il faudrait mettre une faible masse d'adsorbant en contact avec un grand volume d'une solution diluée).

Il est donc reconnu que l'adsorption du solvant intervient à partir d'une certaine concentration de la solution.

Bancroft et Calkin (117) étudiant l'adsorption de la soude diluée par la cellulose, signalent aussi que la méthode de mesure de l'adsorption, consistant à mesurer la concentration avant et après, ne donne que l'adsorption du corps dissous en excès sur l'adsorption du solvant. Pour eux, une adsorption positive est une adsorption de la solution, plus une adsorption en excès du corps solide. S'il n'y a pas d'adsorption du solvant (eau), il n'y a pas de correction à apporter. Si la solution est adsorbée telle quelle, il n'y a pas d'adsorption apparente.

Pewsner (118) trouve que l'adsorption de sels et d'acides organiques dans des mélanges de solvants est moindre que pour chaque solvant considéré séparément (courbes à minima).

Finkey (119) propose même une nouvelle formule pour les isothermes d'adsorption vraie, établie d'après des recherches expérimentales et théoriques.

Bartell (120) étudiant l'adsorption d'un système liquide binaire, trouve des courbes d'adsorption en S et des courbes correspondantes logarithmiques au lieu de droites. Les droites ne se produiraient que si aucune adsorption simultanée de solvant n'intervenait. Si la courbe baisse, c'est qu'il y a *soit une diminution d'adsorption due à la présence du solvant, soit adsorption simultanée du solvant et du corps dissous*, avec pour résultat une plus petite diminution de la concentration que si le corps dissous était seul adsorbé (Le nombre de molécules adsorbées du corps dissous peut quand même excéder le nombre de molécules adsorbées du solvant).

Ainsi à une certaine concentration, le solide peut ne produire aucune variation de concentration de la solution malgré une adsorption réelle. L'adsorption apparente de chaque

constituant est alors nulle, car la concentration de la couche adsorbée est la même que celle de la solution mère.

En somme, au lieu du terme incorrect d'adsorption négative (qui pourrait laisser croire que le solvant constitue exclusivement la couche adsorbée), on devrait dire : adsorption « préférentielle » ou mieux « prédominante » du solvant. Dans tout mélange liquide binaire, aucun des deux constituants n'est préférentiellement adsorbé sur toute la gamme des concentrations.

A l'appui de notre hypothèse de l'adsorption simultanée du solvant et du corps dissous, et de l'adsorption préférentielle par la cellulose du solvant eau, à une certaine concentration, soulignons encore que de toutes les mesures systématiquement dirigées dans ce sens, il ressort que la quantité d'eau adsorbée augmente d'abord avec la concentration croissante du réactif ; puis elle passe par un maximum pour décroître ensuite (action de la soude plus ou moins diluée, par exemple).

---

# I. — BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

1. J. DUCLAUX. — 10<sup>e</sup> Conférence de l'Union Internationale de Chimie, Liège (1930).
2. HAWORTH. — *Sugars*, London (1929).
3. K. H. MEYER et H. MARK. — *Z. physik. Chem.*, B **2** (1929), 115.
4. W. N. HAWORTH et H. MACHEMER. — *J. Chem. Soc. London* (1932), 2270 ; *Nature*, **129** (1932), 365.
5. A. J. STAMM. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3047.
6. H. STAUDINGER. — *Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose*, Berlin (1932) ; *Naturwissenschaft*, **22** (1934), 737 ; *Ber.*, **70** (1937), 2514 ; *Papier Fabrik*, **35** (1937), 233 ; *Scientia* (août 1938).
7. W. L. BALLS et HANCOCK. — *Proc. Roy. Soc.*, **695** (1926), 130.
8. HENGSTENBERG et Z. MARK. — *Kryst. Miner*, **69** (1928), 271.
9. K. HESS. — *Die Chemie der Cellulose*, Leipzig (1928) ; *Kolloid Z.*, **53** (1930), 61 ; K. HESS, C. TROGUS et T. TOMONARI. — *Z. physik. Chem.*, B. **17** (1932), 247.
10. E. HEUSER. — *Lehrbuch der Cellulosechemie*, Berlin (1927) ; 10<sup>e</sup> Conférence de l'Union Internationale de Chimie, Liège (1930).
11. K. HESS et G. SCHULTZE. — *Ann*, **456** (1927), 55.
12. V. 6.
13. V. 4.
14. H. MARK et K. H. MEYER. — *Aufbau der Hochpolymeren Substanzen*, Berlin (1930) ; *Nature*, juillet 1937 ; O. KRATKY et H. MARK. — *Papier Fabr.*, **36** (1938), 345.
15. S. M. NEALE. — *Trans. Far. Soc.*, **29** (1933), 228.
16. W. T. ASTBURY. — Conférence de Manchester (1931).
17. M. MATHIEU. — *Réactions topochimiques*, Paris (1936).
18. G. CHAMPETIER et R. VIALARD. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1042.
19. W. K. FARR et S. H. ECKERSON. — *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **6** (1934), 309 ; W. K. FARR et W. A. SISSON. — *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **6** (1934), 315 ; W. K. FARR. — *J. Appl. Physics*, **8** (1937), 228.

20. O. R. HOWELL et A. JACKSON. — *J. Chem. Soc. London* (1937), 979.
21. HAWLEY et WISE. — *The Chemistry of wood*, New-York (1926).
22. H. M. SPURLIN. — *Electrochem. Soc.* (1938), 411.
23. MATTHEWS-ANDERAU. — *Textilfasern*, Berlin (1928).
24. M. MATHIEU. — *Gélatinisation des nitrocelluloses*, Paris (1936).
25. H. MARK et K. H. MEYER. — *Ber.*, **61** (1928), 593.
26. KITA, SAKURADA et NAKASHIMA. — *Cellulose Chem.* (1928), 27.
27. J. DUCLAUX. — V. 1.
28. K. HESS. — *Cellulose Chem.*, **14** (1933), 122.
29. E. HEUSER. — V. 10.
30. J. R. KATZ. — *Z. physik. Chem.*, **25** (1924), 321 ; J. R. KATZ et C. TROGUS. — *Papier Fabr.*, **27** (1929), 55.
31. J. R. KATZ et J. C. DERKSEN. — *Rec. Trav. chim. P.-B.*, **6** (1931), 736.
32. P. H. HERMANS. — *Kolloid Z.*, **83** (1938), 71.
33. A. FREY-WISSLING. — *Papier Fabr.*, **36** (1938), 212.
34. H. MEYER et K. H. MARK. — V. 25.
35. SHEPPARD. — *Ind. Eng. Chemistry*, **26** (1934), 285.
36. W. T. ASTBURY. — V. 16.
37. J. R. KATZ et H. MARK. — *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 388.
38. G. CHAMPETIER. — Combinaisons d'addition de la cellulose. *Thèse Paris* (1933); G. CHAMPETIER et R. VIALARD. — V. 22.
39. M. MATHIEU. — V. 17.
40. I. SAKURADA et S. OKAMURA. — *Kolloid Z.*, **81** (1937), 199.
41. SPONSLER et DORE. — *Cellulose Chem.*, **9** (1930), 186.
42. GRIGNARD. — *Traité de Chimie organique*, **2. Rayons X et composés organiques, par C. Mauguin, Paris (1936).**
43. C. G. SCHWALBE. — *Die Chemie der Cellulose*, Berlin (1910).
44. BADER. — *Thèse Lausanne* (1917).
45. L. J. BELENKY. — *Kolloid Z.*, **67** (1934), 79.
46. A. DUMANSKI et O. A. DUMANSKI. — *Kolloid Z.*, **66** (1934), 24.
47. T. H. MORTON. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 276.
48. K. KANAMARU et T. NAKAMURA. — *Kolloid Z.*, **78** (1937), 218.
49. A. W. SCHORGER. — *Chemistry of Cellulose Wood*, New York (1926).
50. MASTERS. — *Trans. Chem. Soc.*, **121** (1922), 2026.
51. J. BRADFIELD. — *Phys. Chem.*, **33** (1929), 1724.
52. C. BERTHIER. — *C. R.*, **201** (1935), 1368.
53. A. BOUTARIC. — *C. R.*, **198** (1934), 2247.

54. W. D. BANCROFT et J. B. CALKIN. — *J. phys. Chem.*, **39** (1935), 1.
55. KANAMARU. — V. 48.
56. J. MANSIER. — *Pharm. et Chim.*, **16** (1902), 60.
57. LANGMUIR. — *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **192** (1930), 383.
58. S. LIEPATOV. — *Z. anorg. Chem.*, **192** (1930), 383.
59. GYEMANT. — *Kolloid Z.*, **28** (1921), 103.
60. P. KARRER et SCHUBERT. — *Helv. Chim.*, A, **11** (1928), 221.
61. L. VIGNON. — *C. R.*, **150** (1910), 619.
62. PROCTER, WILSON et NEALE. — *J. text. Inst.*, **21** (1930), 225T.
63. RUMMLER. — *Spinnen u. Weber*, **55** (1937), 6.
64. A. BOUTARIC et M. PEYRAUD. — *C. R.*, **197** (1933), 1218.
65. L. MEUNIER et M. LESBRE. — *Thèse Lyon* (1931).
66. R. DUBRISAY. — *C. R.*, **182** (1926), 1463.
67. N. A. KROTOWA. — *Kolloid Z.*, **72** (1935), 345.
68. M. DOLADHILE. — *C. R.*, **194** (1934), 1932.
69. C. ROBINSON et T. H. MORTON. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 262.
70. BOUTARIC et H. PEYRAUD. — *C. R.*, **198** (1934), 651.
71. J. HANSON, S. M. NEALE et W. A. STINGFELLOW. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 1718.
72. H. JORGENSEN. — *Théorie, mesure et applications du pH*, Paris (1938).
73. CLIBBENS et GEAKE. — *J. text. Inst.*, **17** (1926), 138T.
74. W. D. HARRISON. — *Paper Trade J.*, **105** (1937), 179.
75. PROCTER, WILSON et NEALE. — V. 62.
76. P. BARY. — *Les fibres textiles et la teinture*, Paris (1934).
77. S. R. H. EDGE. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **48** (1929), 118T.
78. M. G. KHINCHIN. — *Bumazlinaya Prom.*, **15** (1937), 15.
79. J. PERRIN. — *J. chim. phys.*, **3** (1905), 50.
80. LARGUIER DES BANCELS. — *C. R.*, **149** (1909), 316.
81. A. DUMANSKI. — *Kolloid Z.*, **66** (1934), 24.
82. SHEPPARD. — *J. phys. Chem.*, **34** (1930), 1040.
83. A. J. STAMM. — *J. phys. Chem.*, **33** (1929), 404.
84. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1919), 1361.
85. PERRIN. — *J. Chim. Phys.*, 11 avril 1923.
86. P. VON WEINMARN. — *Kolloid Z.*, **29** (1921), 197.
87. H. E. WILLIAMS. — *Mem. Proc. Manchester Liter. Phil. Soc.*, **65** (1921), 2.
88. BARY. — V. 76.
89. SIEGFRIED et W. POZZI. — *Biochem. Z.*, **61** (1914), 149.
90. VERNON-HARCOURT. — *Trans. Chem. Soc.*, **97** (1910), 841.

91. CLARK. — *The determination of ions Hydrogen*, Baltimore (1922).
92. M. W. BRAY et T. M. ANDREWS. — *Ind. Eng. Chemistry*, **15** (1923), 377.
93. CH. DOREE. — *The methods of Cellulose Chemistry*, London (1933).
94. E. HEUSER. — V. 10.
95. HAWLEY et NORMAN. — *Ind. Eng. Chemistry*, **24** (1932), 1190.
96. F. LENZE, B. PLEUS et J. MULLER. — *J. prak. Chem.*, **101** (1921), 213.
97. O'DWYER et SCHRYVER. — *Biochem. J.*, **20** (1926), 656.
98. E. HEUSER. — V. 10.
99. D. LEUCHS. — R. P. 441424 KL 12 Berlin (1927).
100. M. W. BRAY et T. M. ANDREWS. — V. 92.
101. J. POWNEY et C. C. ADDISON. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 1439.
102. J. PERRIN. — V. 79.
103. GLIXELLI — Extraits du *Bull. de l'Ac. des sciences de Cracovie* (1917).
104. A. DUMANSKI. — V. 81.
105. K. KANAMARU et T. NAKAMURA. — V. 51.
106. H. MARK et K. H. MEYER. — V. 25.
107. R. HERZOG. — *Kolloid Z.*, **39** (1926), 98.
108. MEUNIER et GUYOT. — *Rev. des Colloïdes*, **7** (1929), 106.
109. J. A. PORPHYRE. — *L'Information de l'Industrie papetière*. **90** (1932), 61.
110. R. O. HERZOG et W. JANCKE. — *Ber.*, **53** (1920), 2162.
111. E. HEUSER et E. BÖDEKER. — *Z. angew. Chem.*, **34** (1921), 461.
112. L. E. WISE et W. C. RUSSELL. — *Ind. Eng. Chemistry*, **15** (1923), 815.
113. L. F. HAWLEY et L. E. WISE. — Voir 21.
114. WILLIAMS. — *Proc. Roy. Soc.*, **96 A** (1920), 287.
115. L. DE BROUCKÈRE. — *Ann. Chim.*, **19-20** (1933), 79 ; *C. R.*, **198** (1934), 822.
116. M. DOBINE. — *C. R.*, **206** (1938), 430.
117. W. D. BANCROFT et J. B. CALKIN. — *J. phys. Chem.*, **39** (1935), 1.
118. S. PEWSNER et N. SHILOV. — *Z. physik. Chem.*, **118** (1925), 361.
119. J. FINKEY. — *Math. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss.*, **56** (1937), 924.
120. F. E. BARTELL et C. K. SLOAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 1643.

## II. — BIBLIOGRAPHIE SPÉCIALE DES RECHERCHES FAITES SUR L'ADSORPTION DES MÉTAUX PAR LA CELLULOSE

[Les métaux ne sont groupés que selon le choix fait par les différents auteurs].

### I. Sur papier :

#### a. MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

1. LAMY. — *C. R.*, **86** (1878), 333.
2. I. M. KOLTHOFF. — *Pharm. Weekblad*, **57** (1920), 1289.
3. P. BERTHIER — *C. R.*, **201** (1935), 1368.

#### b. Ni, Co, Fe, Mn, As.

4. Voir 2.
5. BOUTARIC. — *C. R.*, **198** (1934), 2247.
6. O. R. HOWELL et A. JACKSON. — *J. Chem. Soc.* (1937), 979.

#### c. Cu, Cd, Al.

7. T. BAYLEY. — *J. Chem. Soc.*, **33** (1978), 304.
8. MANSIER. — *J. Pharm. Chim.*, **6** (1902), 16.
9. Voir 2.
10. A. TINGLE. — *Ind. Eng. Chemistry*, **14** (1922), 198.
11. PERCIVAL, CUTHBERTSON et HIBBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3257.
12. Y. G. KHINCHIN. — *Bumazhnaya Prom.*, **15** (1937), 15.
13. C. G. ALBERT. — *Trans. Electrochem.*, **35** (1938), 473.

#### d. Pb, Hg.

14. VOGEL. — *Ber.* (1858), 151.
15. TRANT O'SHEA. — *Chem. News*, **53** (1886), 260.
16. W. SCHELLENS. — *Arch. Pharm.*, **243** (1905), 617.
17. Voir 2.

#### e. AUTRES MÉTAUX.

18. K. SCHERINJA. — *Pharm. Weekblad*, **57** (1920), 1289.
19. LOTTERMOSER et HORRISCH. — *Kolloid Z.*, **57** (1931), 206

*f.* EAU, ACIDES, BASES, SELS.

20. S. R. H. EDGE. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **48** (1929), 118T.  
21. PROSADK et B. N. GHOSH. — *Kolloid Z.*, **84** (1938), 275.

*g.* COLORANTS.

22. R. DUBRISAY. — *C. R.*, **182** (1926), 1463.  
23. БОУТАРИК. — Voir 5.

## II. Sur coton :

*a.* MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

24. Voir 8.  
25. W. D. HARRISON. — *J. Soc. Dyers Col.*, **27** (1911), 286.  
26. RASSOW. — *Z. angew. Chem.*, **24** (1911), 1127.  
27. W. MATTEWS-ANDERAU. — *Textilfasern*, Berlin (1928).

*b.* Ni, Co, Fe, Mn, As.

28. Voir 26.  
29. MICHAELIS et RONA. — *Biochem. Z.*, **97** (1919), 57.  
30. Voir 27.

*c.* Cu, Cd, Al.

31. Voir 8.  
32. Voir 26.  
33. Voir 29.  
34. G. DURST. — *Chem. Ztg.*, **43** (1919), 374.  
35. D. BANCROFT. — *J. phys. Chem.*, **26** (1922), 501.  
36. C. G. SCHWALBE. — *Z. angew. Chem.*, **37** (1924), 125.  
37. Voir 27.

*d.* Cr, Zn.

38. Voir 29.

*e.* Pb, Hg.

39. L. VIGNON. — *C. R.*, **116** (1893), 645.  
40. R. HALLER. — *Chem. Ztg.*, **42** (1918), 597.

*f.* EAU, ACIDES, BASES, SELS.

41. Voir 29.

*g.* COLORANTS.

42. Voir 22.

## III. Sur pâte de bois :

## a. Al, Cu.

43. E. SUTERMEISTER. — *Pulp Paper Mag. Can.*, **11** (1914), 803.  
 44. A. TINGLE. — *Ind. Eng. Chemistry*, **14** (1922), 198.  
 45. Voir 36.  
 46. A. J. STAMM. — *J. phys. Chem.*, **33** (1929), 404.  
 47. Voir 11.

## IV. Sur lin, ramie et autres fibres :

## a. MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

48. E. HEUSER. — *Lehrbuch der Cellulosechemie*, Berlin (1927).

## b. Al.

49. W. D. PADDON. — *J. phys. Chem.*, **26** (1922), 790.  
 50. Voir 48.

## c. Zn, Fe, Co, Cu, Pb, Hg.

51. A. W. SCHORGER. — *Chemistry of Cellulose Wood*, New-York (1926).  
 52. Voir 48.  
 53. E. OTT et D. A. WILSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2608.

## V. Sur cellulose en général :

## a. MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

54. H. MASTERS. — *J. Chem. Soc. London*, **121** (1922), 2026.  
 55. R. H. ABORN et R. L. DAVIDSON. — *Nature* (Lond.), **122** (1928), 440.

## b. Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni.

56. PERSOZ. — *Traité de l'impression*, Paris (1846).  
 57. LIECHTI et SUIDA. — *Gewerbemuseum* (1883).  
 58. A. BONNET. — *C. R.*, **121** (1895), 700.  
 59. K. K. KANAMARU, A. SHIRATORI et T. NAKAMURA. — *Kolloid Z.*, **84** (1938), 323.

## c. Cu, Pb, Au, Ag, Hg.

60. Voir 58.  
 61. FRERICHS. — *Apotheker Ztg.* (1902), 884.  
 62. J. KNECHT. — *Soc. Dyers Col.*, **25** (1909), 47.

d. V, Ti, Tho.

63. Voir 58.

64. Voir 59.

e. AUTRES MÉTAUX.

65. P. HEERMANN. — *Chem. Ztg.*, **43** (1919), 195.

66. Voir 19.

f. EAU, ACIDES, BASES, SELS.

67. HERZOG. — *Kolloid Z.*, **39** (1926), 98.

#### PRINCIPALES CONCLUSIONS TIRÉES DE CES ÉTUDES

Adsorption d'échange par double décomposition des impuretés cellulosiques : 2, 11, 12, 20, 29, 40, 67.

Pas de diagramme nouveau après adsorption : 55.

Diagrammes nouveaux se superposant au diagramme de fibre, indépendant de l'anion, caractéristique d'un composé insoluble avec le sel : 53.

Adsorption d'hydroxydes : 27, 36, 49, 58.

Adsorption d'oxydes : 10, 39.

Adsorption sous l'une ou l'autre de ces deux formes, selon le métal considéré : 51.

Importance du rôle joué par le gonflement : 12, 14, 21, 36.

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Surstructure des alliages.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 juin 1939.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris.*

G. ROUSSY.

---

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup> A LAVAL (FRANCE)



